

THÈSE

PRESENTEE
A L'UNIVERSITE DE PARIS VI
POUR OBTENIR
LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR
PAR

Jacques GUILLOT
INGENIEUR E.N.S.C.P.
LICENCIE ES SCIENCES

Sujet de la thèse :

ETUDE DE LA DECOMPOSITION CATALYTIQUE
DU DIHYDROXY-PEROXYDE DE CYCLOHEXYLE
ET DE L'HYDROXY-HYDROPEROXYDE DE CYCLOHEXYLE
SYNTHESE DIRECTE DE L' ϵ -CAPROLACTONE
A PARTIR DE CYCLOHEXANOL ET D'OXYGENE

Soutenue le 12 novembre 1971 devant la Commission d'Examen

MM. P. LAFFITTE

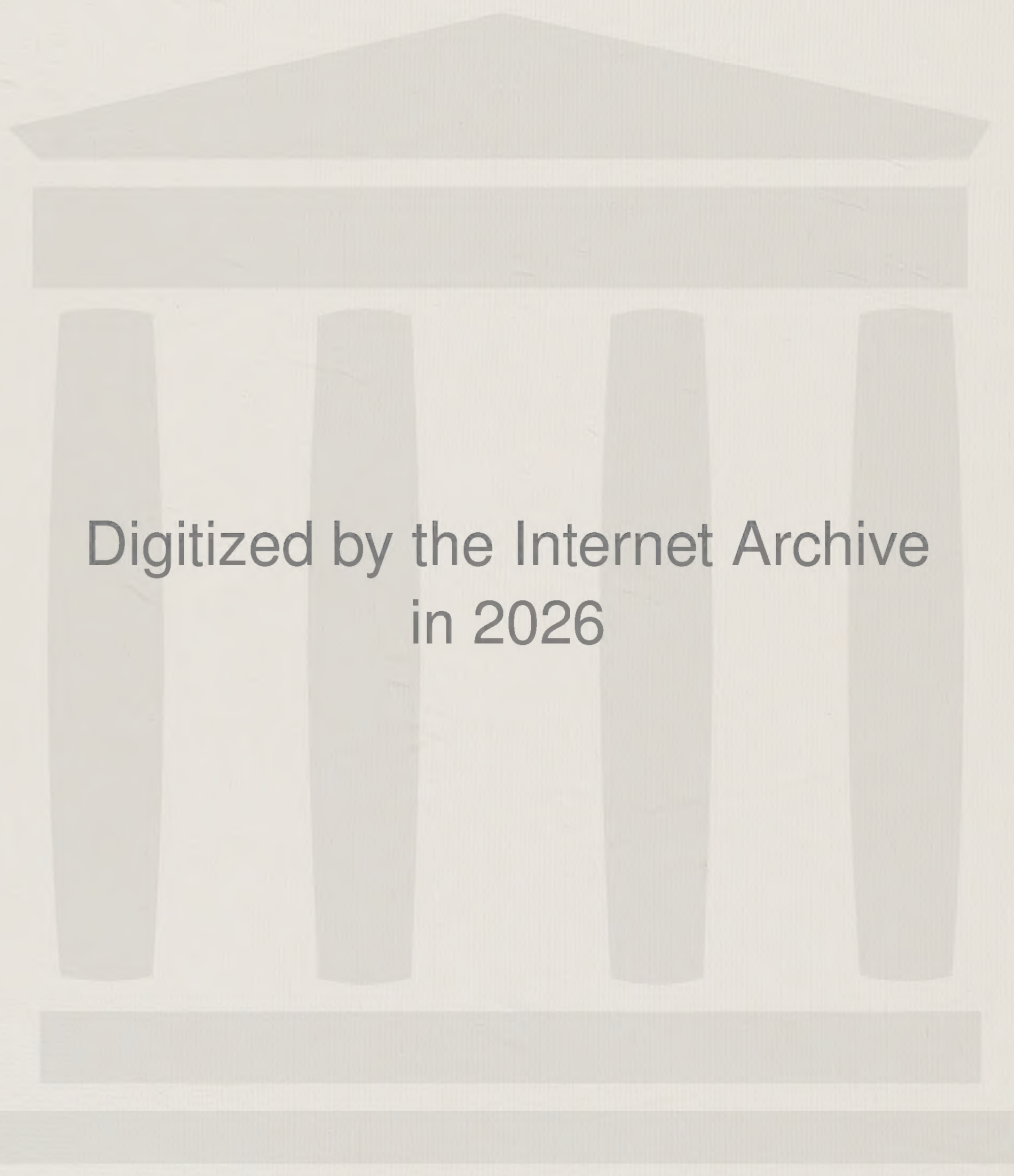
Président

P. CADOT

L. SAJUS

}

Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556004_0022

THÈSE

PRESENTÉE
A L'UNIVERSITE DE PARIS VI
POUR OBTENIR
LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR
PAR

Jacques GUILLOT

INGENIEUR E.N.S.C.P.
LICENCIE ES SCIENCES

Sujet de la thèse :

**ETUDE DE LA DECOMPOSITION CATALYTIQUE
DU DIHYDROXY-PEROXYDE DE CYCLOHEXYLE
ET DE L'HYDROXY-HYDROPEROXYDE DE CYCLOHEXYLE
SYNTHESE DIRECTE DE L' ϵ -CAPROLACTONE
A PARTIR DE CYCLOHEXANOL ET D'OXYGENE**

Soutenue le 12 novembre 1971 devant la Commission d'Examen

MM. P. LAFFITTE

Président

P. CADJOT

L. SAJUS

}

Examineurs



La présente étude a été effectuée dans les laboratoires de l'Institut Français du Pétrole.

J'adresse mes remerciements à M. le Professeur P. LAFFITTE, Membre de l'Institut, qui a bien voulu présider ce jury, ainsi qu'à M. le Professeur P. CADIOT et à M. L.SAJUS qui ont accepté de faire partie de la commission d'examen.

Je tiens à remercier l'Institut Français du Pétrole en la personne de son Président Directeur Général M. R. NAVARRE ainsi que M. CHAPELLE, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs et M. L.SAJUS, Directeur de la Division Recherches Chimiques de Base, de m'avoir fourni les conditions favorables à la préparation de cette thèse.

Que M. I.SEREE DE ROCH, Maître de Recherches à l'I.F.P., et M. C.GADELLE, Ingénieur de Recherches à l'I.F.P., trouvent ici l'expression de ma vive reconnaissance pour les conseils qu'ils m'ont prodigués au cours de ce travail ainsi que pour leur contribution à ma formation de chercheur.

Je remercie également les Ingénieurs et Techniciens du laboratoire d'oxydation ainsi que mes camarades de thèse dont les conseils et la sympathie m'ont été des plus précieux.

Je remercie aussi Mmes. A.GIRARD et M.C. GAUDIN du Service Documentation pour leur précieuse collaboration.

Je remercie enfin les secrétaires de la Division Recherches Chimiques de Base de l'aide qu'elles m'ont apportée dans la réalisation de cette thèse.

SOMMAIRE

	pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
1ère partie : ETUDE DE LA DECOMPOSITION DU DIHYDROXY- PEROXYDE DE CYCLOHEXYLE EN ϵ-CAPROLACTONE	
<u>CHAPITRE I : RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	7
I.1. <u>ETUDE DESCRIPTIVE</u>	7
I.2. <u>ETUDE CINETIQUE</u>	9
I.2.1. Etude de la décomposition thermique du dihydroxy-péroxyde de cyclohexyle	9
I.2.2. Etude de la décomposition catalytique du dihydroxy-péroxyde de cyclohexyle	10
A. Influence de la concentration en catalyseur	11
B. Influence de la température	11
C. Influence de la concentration initiale en péroxyde	12
D. Influence de la nature du catalyseur	13
I.2.3. Etude de la décomposition catalytique de l' ϵ -caprolactone	14
A. Ordre par rapport à la concentration en ϵ -caprolactone	14
B. Influence de la concentration en catalyseur	14
C. Influence de la température	15
D. Influence de la nature du catalyseur	16
I.2.4. Conclusion	17

	pages
<u>CHAPITRE II : SIMULATION MATHEMATIQUE DES PHENOMENES</u>	19
II.1. <u>INTRODUCTION</u>	19
II.2. <u>CALCUL DE LA COURBE $[ROOR] = f(t)$</u>	20
II.3. <u>CALCUL DE LA COURBE $[LACTONE] = f(t)$</u>	20
II.4. <u>PRINCIPE DE L'UTILISATION DE L'ORDINATEUR</u>	21
II.5. <u>RESULTATS</u>	22
II.6. <u>CONCLUSION</u>	23
 <u>CHAPITRE III : APPLICATION DES RESULTATS A L'ETUDE DE LA REACTION DE FORMATION DE L'ϵ.CAPROLACTONE</u>	 25
III.1. <u>INTRODUCTION</u>	25
III.2. <u>INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CATALYSEUR</u>	25
III.3. <u>INFLUENCE DE LA TEMPERATURE</u>	26
III.4. <u>INFLUENCE DE LA NATURE DU CATALYSEUR</u>	26
III.5. <u>CONCLUSION</u>	27
 <u>CHAPITRE IV : ETUDE DE L'ACCUMULATION DE L'ϵ.CAPROLACTONE INTERPRETATION DES RESULTATS</u>	 29
IV.1. <u>INTRODUCTION</u>	29
IV.2. <u>INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CATALYSEUR</u>	29
IV.3. <u>INFLUENCE DE LA TEMPERATURE</u>	30
IV.4. <u>INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE EN PEROXYDE</u>	31
IV.5. <u>INFLUENCE DE LA NATURE DU CATALYSEUR</u>	31
 <u>CHAPITRE V : CONCLUSION</u>	

2ème partie : ETUDE DE LA DECOMPOSITION CATALYTIQUE DE
L'HYDROXY-HYDROPEROXYDE DE CYCLOHEXYLE
PREPARE "IN SITU" DANS LE CYCLOHEXANOL

CHAPITRE I : <u>RAPPEL DE L'OXYDATION DU CYCLOHEXANOL PAR L'OXYGENE MOLECULAIRE</u>	37
I.1. <u>OXYDATION THERMOSENSIBILISEE DU CYCLOHEXANOL</u>	37
I.2. <u>AUTOXYDATION THERMIQUE DU CYCLOHEXANOL</u>	38
I.3. <u>CONCLUSION</u>	38
CHAPITRE II : <u>DECOMPOSITION DE L'HYDROXY-HYDROPEROXYDE DE CYCLOHEXYLE EN PRESENCE DE CATALYSEURS - RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	39
II.1. <u>INTRODUCTION</u>	39
II.2. <u>ETUDE DESCRIPTIVE</u>	39
II.3. <u>ETUDE CINETIQUE</u>	40
II.3.1. Etude de la décomposition catalytique de l'hydroxy-hydroperoxyde de cyclohexyle	41
A. Ordre par rapport à la concentration en hydroperoxyde	41
B. Influence de la concentration en catalyseur	41
C. Influence de la nature du catalyseur	42
II.3.2. Etude de la décomposition catalytique de l' ϵ .caprolactone	43
A. Ordre par rapport à la concentration en ϵ .caprolactone	43
B. Influence de la concentration en catalyseur	44
C. Influence de la nature du catalyseur	44

II.4. <u>DISCUSSION DES RESULTATS</u>	pages 45
II.5. <u>CONCLUSION</u>	50
3ème partie : APPLICATION A L'OXYDATION DU CYCLOHEXANOL	
CHAPITRE I : <u>ETUDE DE L'OXYDATION CATALYTIQUE DU CYCLOHEXANOL</u> <u>ETUDE DESCRIPTIVE</u>	53
I.1. <u>INTRODUCTION</u>	53
I.2. <u>RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	53
I.2.1. Oxydation du cyclohexanol pur	54
I.2.2. Oxydation du cyclohexanol dilué dans la cyclohexanone	54
I.3. <u>CONCLUSION</u>	54
CHAPITRE II : <u>ETUDE DE L'OXYDATION DU CYCLOHEXANOL EN</u> <u>ε-CAPROLACTONE - RECHERCHE DE MEILLEURES</u> <u>CONDITIONS EXPERIMENTALES</u>	55
II.1. <u>INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CATALYSEUR</u>	55
II.2. <u>INFLUENCE DE LA DILUTION PAR LA CYCLOHEXANONE</u>	56
II.3. <u>INFLUENCE DE LA TEMPERATURE</u>	57
II.4. <u>INFLUENCE DE LA NATURE DU CATALYSEUR</u>	57
II.5. <u>INFLUENCE DE LA VITESSE D'OXYDATION DU CYCLOHEXANOL</u>	58
II.6. <u>CONCLUSION</u>	59
<u>CONCLUSION</u>	60
<u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	63
<u>ANNEXES</u>	65
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	69

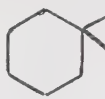
INTRODUCTION

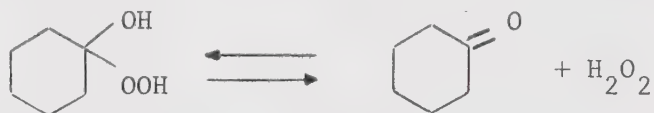
Le développement considérable de l'industrie des polyamides de type nylon, a mis en évidence la nécessité de perfectionner les synthèses des précurseurs des amides parmi lesquels on peut citer l'acide adipique et l' ϵ -caprolactone.

L'acide adipique est préparé essentiellement (1) à partir du cyclohexane : L'oxydation de celui-ci par l'oxygène (2) fournit un mélange de cyclohexanol et de cyclohexanone à son tour oxydé en acide adipique par l'acide nitrique. L'emploi de l'acide nitrique comme agent oxydant nécessite des investissements importants, en particulier la présence, à proximité, d'une unité de fabrication d'acide nitrique, et la mise en oeuvre de techniques de récupération complexes. Dans le but de simplifier ces opérations de nombreuses recherches ont été entreprises afin de remplacer l'acide nitrique par l'oxygène moléculaire. De nombreux brevets font état des résultats de ces travaux (3). Cependant si l'on sait oxyder la cyclohexanone en acide adipique par l'oxygène moléculaire et en présence de catalyseurs comme l'acétate de manganèse et l'acétate de cuivre (4), par contre le cyclohexanol n'est pas sélectivement transformé dans ces conditions.

Un autre précurseur des amides est l' ϵ -caprolactone qui présente l'intérêt de pouvoir être transformé par action de l'ammoniac (5) en ϵ -caprolactame dont la polymérisation conduit au nylon 6. L' ϵ -caprolactame est obtenu ordinairement (5) par oximation de la cyclohexanone suivie d'une transposition de Beckman. Cette opération s'accompagne d'une production équivalente de sulfate d'ammonium peu propre à toute utilisation. L'utilisation de l' ϵ -caprolactone permettrait donc de supprimer la formation de sulfate d'ammonium.

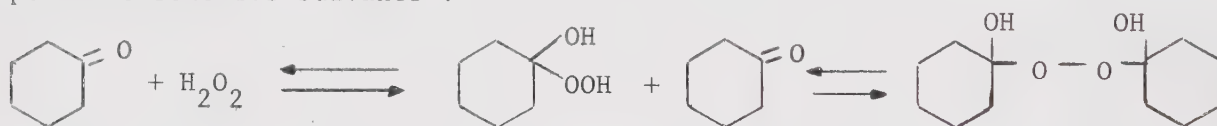
L' ϵ -caprolactone est obtenue principalement en faisant agir un peracide organique sur la cyclohexanone selon la réaction de Bayer et Villiger (6). Les peracides peuvent être préparés par action de l'eau oxygénée sur l'acide correspondant (7) ce qui nécessite l'emploi d'un réactif coûteux à l'échelle industrielle : l'eau oxygénée. Dans le cas de l'acide peracétique (7) on peut également utiliser l'autoxydation de l'aldéhyde acétique, mais cette réaction s'accompagne de la formation d'importantes quantités d'acide acétique dont la production est déjà abondante sur le marché. Cet état de fait conduit à envisager une méthode de préparation différente et plus directe (8) dans laquelle on oxyderait le cyclohexanol par l'oxygène moléculaire en présence d'un acide. Les études faites sur l'oxydation du cyclohexanol (9) ont permis de

mettre en évidence que le produit primaire de cette oxydation est un hydroperoxyde, l'hydroxy-hydroperoxyde de cyclohexyle . Cet hydroperoxyde dérivé d'un alcool secondaire est en équilibre avec l'eau oxygénée et la cétone correspondante :

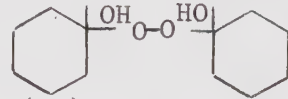


En oxydant le cyclohexanol en présence d'un acide organique on peut espérer disposer par l'intermédiaire de cet hydroperoxyde de l'eau oxygénée nécessaire à la synthèse du peracide qui réagira ensuite avec la cyclohexanone conformément à la réaction de Bayer et Villiger.

L'étude de l'action de l'eau oxygénée sur la cyclohexanone a également été menée indépendamment (10). On obtient en fait un certain nombre de composés peroxydiques en équilibre les uns avec les autres dont les plus importants sont les suivants :



L'un de ces peroxydes précipite aisément (11) dans le mélange eau oxygénée

cyclohexanone, c'est le dihydroxy-peroxyde de cyclohexyle  dont on connaît les principales caractéristiques physiques (12).

Les solutions de ce peroxyde dans la cyclohexanone peuvent permettre de préparer, en présence de catalyseurs, de l' ϵ -caprolactone, de l'acide adipique ou de l'acide dodécanedioïque :

L' ϵ -caprolactone et ses dérivés ainsi que de petites quantités d'acide adipique s'obtiennent en utilisant comme catalyseurs des acides carboxyliques (8) et plus particulièrement l'acide formique (13) (14) ou des acides hétérotungstiques (15). L'acide dodécanedioïque est obtenu en utilisant comme catalyseurs des sels de fer ou de cuivre (12). On peut signaler enfin une étude récente (16) de l'action combinée de l'eau oxygénée et de l'ammoniac sur la cyclohexanone permettant d'obtenir des amino-peroxydes susceptibles d'être transformés en ϵ -caprolactame.

Le présent travail a pour but d'étudier la possibilité de préparer l' ϵ -caprolactone à partir de cyclohexanol et d'oxygène moléculaire. Le pro-

duit primaire de cette oxydation étant l'hydroxy-hydroperoxyde de cyclohexyle, il aurait été intéressant d'étudier, dans un premier temps, son réarrangement en ϵ -caprolactone. Cet hydroperoxyde ne pouvant être isolé du milieu réactionnel, il a été nécessaire d'effectuer un travail préalable sur la transformation du dihydroxy-peroxyde de cyclohexyle qui peut être obtenu séparément et ensuite d'essayer d'appliquer les résultats à l'hydroxy-hydroperoxyde de cyclohexyle préparé "in situ" dans le cyclohexanol.

PREMIERE PARTIE

ETUDE DE LA DECOMPOSITION DU DIHYDROXY-
PEROXYDE DE CYCLOHEXYLE EN ϵ -CAPROLACTONE

CHAPITRE I

DECOMPOSITION DU DIHYDROXY-PEROXYDE DE CYCLOHEXYLE EN ϵ -CAPROLACTONE. RESULTATS EXPERIMENTAUX

I.1. ETUDE DESCRIPTIVE

Le dihydroxy-péroxyde de cyclohexyle (ROOR), obtenu par action de l'eau oxygénée sur la cyclohexanone (12), est mis en solution dans la cyclohexanone. La réaction est réalisée à la température de 66°C sous atmosphère d'azote. Des prélèvements sont effectués au cours du temps en vue de connaître la teneur en peroxyde ce qui permet de suivre le déroulement de la réaction. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau I :

TABEAU I

Température : 66°C - Solvant : CYCLOHEXANONE - $[ROOR]_0 = 0,260 \text{ mol.l}^{-1}$

Temps (mn.)	0	18	41	90	120
$[ROOR]$ mol.l^{-1}	0,260	0,230	0,210	0,160	0,140

L'examen de ce tableau permet de constater que la décomposition thermique du dihydroxy-péroxyde de cyclohexyle n'est pas négligeable à 66°C, ce qui est conforme aux données bibliographiques (10). Parmi les produits de la réaction on peut identifier l'acide caproïque, la cyclohexane dione 1,2, il doit en outre se former de la cyclohexanone mais la faible quantité de produit décomposé ne permet pas de relever un changement notable de la concentration de la cyclohexanone utilisée comme solvant. Enfin il n'y a pas formation d' ϵ -caprolactone. Il est donc nécessaire d'utiliser un catalyseur pour obtenir l' ϵ -caprolactone. Le catalyseur choisi est l'acide phosphotungstique,

P_2O_5 , 20 WO_3 , nH_2O qui sera désigné par la suite par le symbole APT, et dont l'activité dans la synthèse de l' ϵ -caprolactone est connue (15). Le dihydroxy-peroxyde de cyclohexyle est mis en solution dans la cyclohexanone, en présence d'acide phosphotungstique, l'ensemble est porté à la température de $66^\circ C$ et sous atmosphère d'azote. On dose, au cours du temps, le peroxyde consommé et l' ϵ -caprolactone présente et on calcule la sélectivité en lactone présente par rapport au peroxyde consommé (Tableau II).

TABLEAU II

Température : $66^\circ C$ - Solvant : CYCLOHEXANONE

$$[APT] = 3,2 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} - [ROOR]_0 = 0,173 \text{ mol.l}^{-1}$$

Temps (mn.)	4	9	14	20	24	30	40	54	70	90
$[ROOR]$ (mol.l^{-1}) consommé	0,067	0,103	0,121	0,134	0,141	0,148	0,153	0,159	0,162	0,165
ϵ -CAPROLACTONE (mol.l^{-1})	0,066	0,099	0,109	0,116	0,118	0,123	0,126	0,124	0,109	0,102
Sélectivité	98 %	96 %	90 %	86 %	84 %	83 %	82 %	78 %	67 %	62 %

Ce tableau montre que le dihydroxy-peroxyde de cyclohexyle se transforme en ϵ -caprolactone avec, au début de la réaction, une bonne sélectivité. Cependant on peut remarquer que celle-ci décroît constamment au fur et à mesure que la réaction se déroule et qu'en outre la concentration en ϵ -caprolactone obtenue passe par un maximum qui est ici de $0,126 \text{ mol.l}^{-1}$. On reconnaît les caractéristiques du produit intermédiaire de deux réactions consécutives (17). L' ϵ -caprolactone formée est donc en partie transformée par une autre réaction, probablement une action de l'acide phosphotungstique comparable à celle qui a été mise en évidence dans le cas de l'acide formique (7). Pour le vérifier une solution d' ϵ -caprolactone dans la cyclohexanone est portée à $66^\circ C$ en présence d'acide phosphotungstique. Les prélèvements effectués au cours du temps permettent de connaître l'évolution de la concentration en ϵ -caprolactone. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III :

TABLEAU III

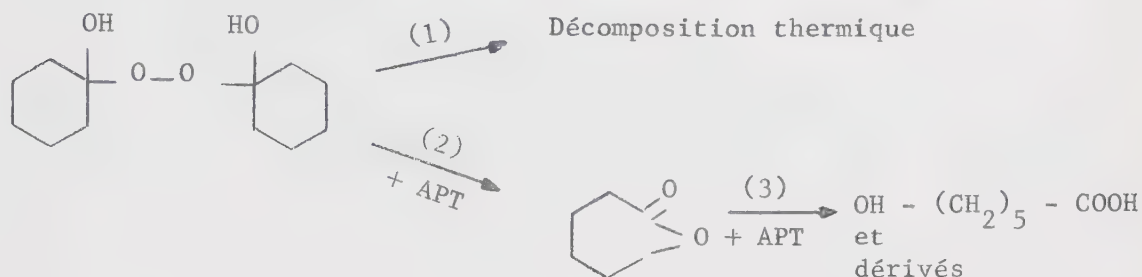
Température : $66^\circ C$ - Solvant : CYCLOHEXANONE

$$[APT] = 2,1 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} - [LACTONE]_0 = 0,300 \text{ mol.l}^{-1}$$

Temps (mn.)	0	18	43	65	86	107	127	148
ϵ -CAPROLACTONE (mol.l^{-1})	0,300	0,290	0,270	0,251	0,230	0,210	0,194	0,151

Ces résultats confirment que l' ϵ -caprolactone est sensible à l'acide phosphotungstique et se transforme, très vraisemblablement, en acide ϵ -hydroxy caproïque et ses dérivés, produits difficilement identifiables et dosables.

Cette étude descriptive permet d'envisager pour la transformation un schéma réactionnel simplifié, rendant compte globalement des phénomènes observés :



I.2. ETUDE CINETIQUE

L'étude descriptive exposée précédemment a permis de mettre en évidence les trois principales réactions intervenant lors de la décomposition du dihydroxy-peroxyde de cyclohexyle en présence d'acide phosphotungstique. L'étude cinétique de chacune de ces réactions est alors entreprise :

I.2.1. Etude de la décomposition thermique du dihydroxy-peroxyde de cyclohexyle

Les résultats numériques de cette réaction ont été donnés dans le tableau I. Sur la figure 1 on a tracé la courbe donnant la concentration en peroxyde restant en fonction du temps. La nature radicalaire de cette décomposition a déjà été mise en évidence (10) ainsi que son mécanisme par réaction en chaîne.

L'étude cinétique de ce type de réaction conduit en général à des expressions de vitesse assez complexes, cependant il est souvent possible de décrire ces réactions comme la somme d'une réaction d'ordre 1 et d'une réaction d'ordre 2 (18). Dans le cas du dihydroxy-peroxyde de cyclohexyle cette méthode permet d'obtenir une expression approchée de la vitesse de la réaction :

$$v_1 = k_1 [\text{ROOR}]^2 + k'_1 [\text{ROOR}]$$

L'intégration de cette équation (voir le calcul en annexe) conduit à l'expression suivante :

$$t = \frac{1}{k_1'} \log \frac{[\text{ROOR}]_0}{[\text{ROOR}]} - \log \frac{k_1'/k_1 + [\text{ROOR}]_0}{k_1'/k_1 + [\text{ROOR}]}$$

En reportant les valeurs expérimentales dans cette expression on détermine les valeurs des constantes k_1 et k_1' . Ce travail a été effectué à différentes températures et les résultats sont donnés dans le tableau IV :

TABLEAU IV

Solvant : CYCLOHEXANONE - $[\text{ROOR}]_0 = 0,260 \text{ mol.l}^{-1}$

Température	k_1 ($\text{l.mol.}^{-1} \text{ sec}^{-1}$)	k_1' (sec^{-1})
66°C	2×10^{-4}	5×10^{-5}
53°C	1×10^{-4}	3×10^{-5}
43°C	5×10^{-5}	1×10^{-5}

En portant le logarithme de chacune de ces constantes en fonction de l'inverse de la température absolue, on obtient des droites dont les pentes permettent de calculer les énergies d'activations E_1 et E_1' soit $E_1 \approx E_1' = 12 \text{ kcal/mol.}$

I.2.2. Etude de la décomposition catalytique du dihydroxy-peroxyde de cyclohexyle

Sur la figure 2 sont tracées les courbes représentant l'évolution au cours du temps, de la concentration en dihydroxy-peroxyde de cyclohexyle et de la concentration en ϵ -caprolactone. Les conditions opératoires sont les suivantes : température : 66°C, solvant : cyclohexanone, $[\text{ROOR}]_0 = 0,170 \text{ mol.l}^{-1}$, atmosphère d'azote et en présence de $3,2 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ d'acide phosphotungtique.

A partir de ces courbes il est difficile de déterminer expérimentalement l'expression de vitesse de la réaction de formation de l' ϵ -caprolactone puisque celle-ci s'accompagne toujours de la décomposition thermique du dihydroxy-

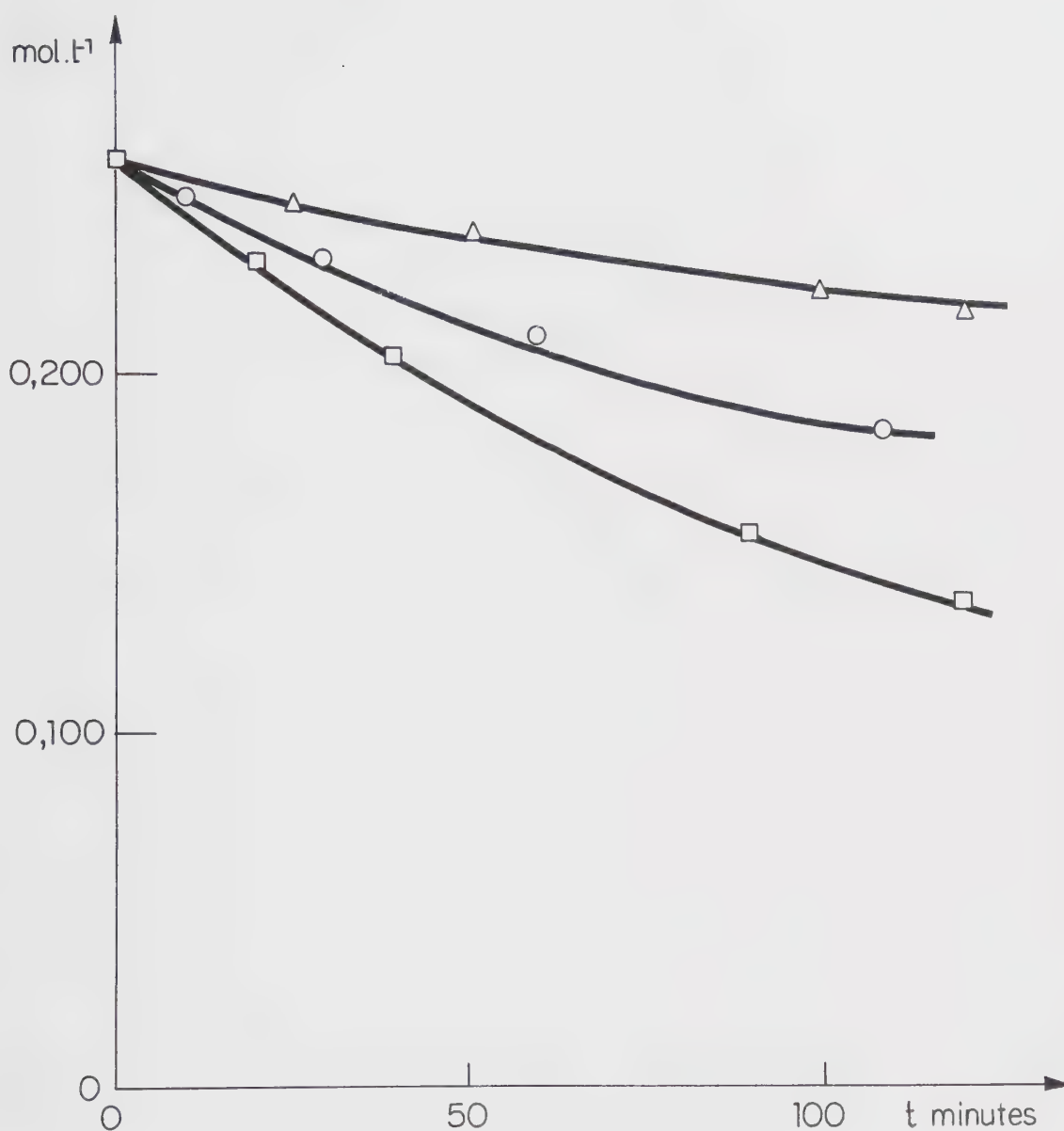


Fig.1. DECOMPOSITION THERMIQUE DU DIHYDROXY-PEROXYDE DE CYCLOHEXYLE SOUS ATMOSPHERE D'AZOTE

$[ROOR]_0 = 0,260 \text{ mol. l}^{-1}$

Solvant : cyclohexanone

□ $T = 66^\circ\text{C}$

○ $T = 53^\circ\text{C}$

Δ $T = 43^\circ\text{C}$

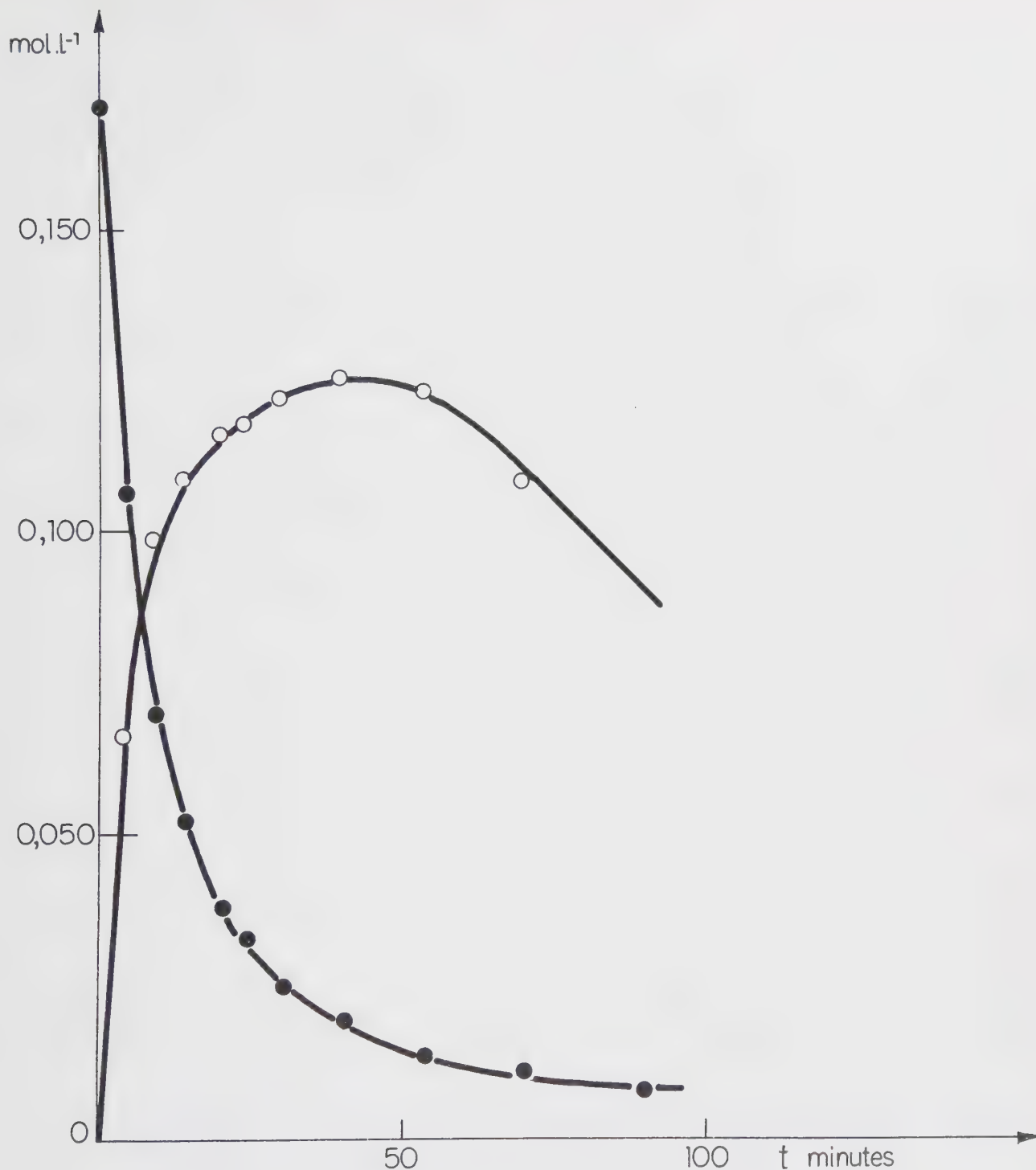


Fig.2 . DECOMPOSITION DU DIHYDROXY – PEROXYDE DE CYCLOHEXYLE
EN ϵ – CAPROLACTONE

$T = 66^{\circ}\text{C}$ Solvant : cyclohexanone $[\text{APT}] = 3,2 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$
 $[\text{ROOR}]_0 = 0,170 \text{ mol.l}^{-1}$ $\circ = \epsilon\text{-caprolactone}$ $\bullet = \text{ROOR}$

peroxyde de cyclohexyle. Dans un premier temps on admettra, en se référant à une étude (19) sur la décomposition de l' α -hydroperoxyde de cyclohexanone en milieu acide, que cette réaction est d'ordre 1 par rapport à la concentration en peroxyde soit $v_2 = k_2 [\text{ROOR}]$. La suite du présent travail doit permettre de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

Les résultats expérimentaux permettent cependant de mettre en évidence l'influence de facteurs tels que la température, la concentration en catalyseur, la concentration initiale en peroxyde ou la nature du catalyseur sur l'accumulation de l' ϵ -caprolactone.

A. Influence de la concentration en catalyseur

Sur la figure 3 sont tracées les courbes représentant l'évolution au cours du temps de la concentration en dihydroxy-peroxyde de cyclohexyle et de la concentration en ϵ -caprolactone pour différentes concentrations en acide phosphotungstique. Les conditions opératoires sont les suivantes : température : 66°C , solvant : cyclohexanone, $[\text{ROOR}]_0 = 0,170 \text{ mol.l}^{-1}$, atmosphère d'azote. L'examen de ces courbes permet de faire les constatations suivantes :

- La vitesse de disparition du peroxyde est d'autant plus grande que la concentration en catalyseur est élevée, par exemple :

$0,070 \text{ mol.l}^{-1}$ disparu en 140 minutes pour $[\text{APT}] = 0,75 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$
 $0,070 \text{ mol.l}^{-1}$ disparu en 19 minutes pour $[\text{APT}] = 1,80 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$
 $0,070 \text{ mol.l}^{-1}$ disparu en 5 minutes pour $[\text{APT}] = 3,20 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$.

- La vitesse d'accumulation de l' ϵ -caprolactone et le maximum de la concentration en ϵ -caprolactone sont d'autant plus élevés que la concentration en catalyseur est grande .

$[\text{LACTONE}]_{\text{maximum}} = 0,075 \text{ mol.l}^{-1}$ à $t = 180 \text{ mn.}$ pour $[\text{APT}] = 0,75 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$
 $[\text{LACTONE}]_{\text{maximum}} = 0,102 \text{ mol.l}^{-1}$ à $t = 90 \text{ mn.}$ pour $[\text{APT}] = 1,80 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$
 $[\text{LACTONE}]_{\text{maximum}} = 0,125 \text{ mol.l}^{-1}$ à $t = 40 \text{ mn.}$ pour $[\text{APT}] = 3,20 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$.

Cet ensemble de résultats permet de conclure que la vitesse de formation de l' ϵ -caprolactone sera favorisée au détriment de sa vitesse de disparition par une augmentation de la concentration en catalyseur.

B. Influence de la température

On étudie la décomposition du dihydroxy-peroxyde de cyclohexyle en solution dans la cyclohexanone ($[\text{ROOR}]_0 = 0,170 \text{ mol.l}^{-1}$), sous azote et en présence de $3,20 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ d'acide phosphotungstique à différentes températures.

Les courbes représentant la variation en fonction du temps de la concentration en peroxyde restant et en ϵ -caprolactone formée sont données dans la figure 4. L'examen de ces courbes conduit aux résultats suivants :

- La vitesse de disparition du peroxyde croît quand on élève la température. On peut par exemple comparer les temps de demi-réaction $t_{1/2}$:

$$\begin{array}{ll} \text{à } 53^{\circ}\text{C} & t_{1/2} = 80 \text{ minutes} \\ \text{à } 66^{\circ}\text{C} & t_{1/2} = 7 \text{ minutes} \end{array}$$

- L'accumulation de l' ϵ -caprolactone est également favorisée par l'élévation de température :

$$\begin{array}{ll} \text{à } 53^{\circ}\text{C} & [\text{LACTONE}]_{\text{maximum}} = 0,082 \text{ mol.l}^{-1} \text{ à } t = 160 \text{ minutes} \\ \text{à } 66^{\circ}\text{C} & [\text{LACTONE}]_{\text{maximum}} = 0,125 \text{ mol.l}^{-1} \text{ à } t = 40 \text{ minutes.} \end{array}$$

L'activation thermique de la réaction de formation de l' ϵ -caprolactone est donc supérieure à celle de la réaction de décomposition de l' ϵ -caprolactone. Il convient de noter, cependant, que la décomposition thermique du dihydroxy-péroxyde de cyclohexyle est sensible aux augmentations de température et de ce fait le gain en sélectivité observé au fur et à mesure de l'élévation de la température sera compromis par l'accroissement des pertes thermiques en peroxyde.

C. Influence de la concentration initiale en peroxyde

L'influence de la concentration initiale en peroxyde est étudiée à 66°C pour des solutions de dihydroxy-péroxyde de cyclohexyle de concentration initiale variable et pour une même concentration ($[\text{APT}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) en acide phosphotungstique. Le solvant utilisé est toujours la cyclohexanone et on opère sous atmosphère d'azote.

Les courbes de la figure 5 représentent l'évolution au cours du temps de la concentration en peroxyde et de la concentration en ϵ -caprolactone formée. L'examen de ces courbes permet de tirer les conclusions suivantes :

- La vitesse de disparition du peroxyde s'accroît avec l'augmentation de la concentration en peroxyde. La comparaison des temps de demi-réaction $t_{1/2}$ permet d'illustrer ce fait :

$$\begin{array}{ll} t_{1/2} = 63 \text{ minutes pour } [\text{ROOR}]_0 = 0,230 \text{ mol.l}^{-1} \\ t_{1/2} = 60 \text{ minutes pour } [\text{ROOR}]_0 = 0,180 \text{ mol.l}^{-1}. \end{array}$$

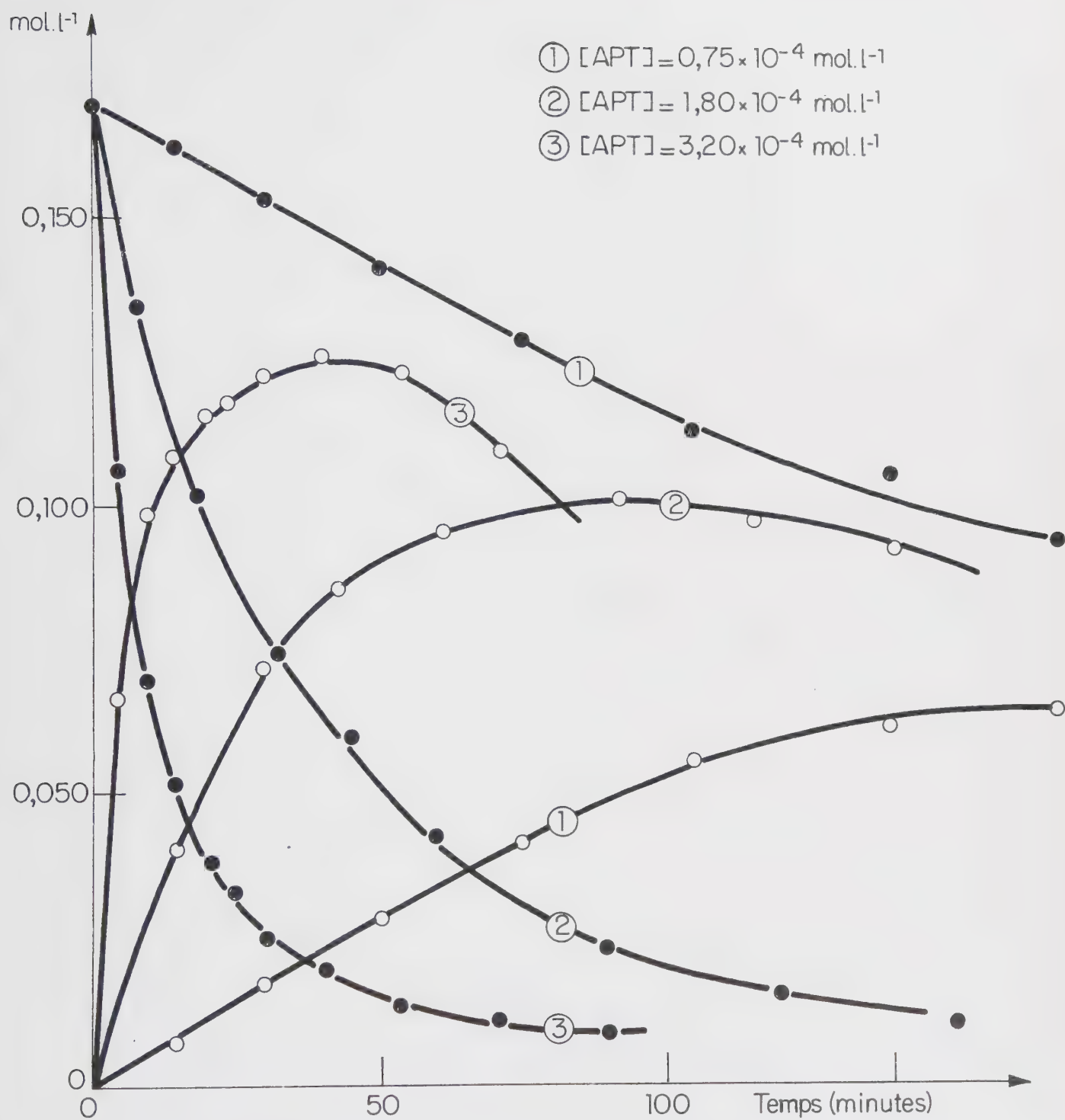


Fig.3. DECOMPOSITION DU DIHYDROXY-PEROXYDE DE CYCLOHEXYLE EN ϵ -CAPROLACTONE - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CATALYSEUR

$T = 66^\circ\text{C}$ Solvant : cyclohexanone $[\text{ROOR}]_0 = 0,170$ mol.l⁻¹

○ ϵ -caprolactone

● ROOR

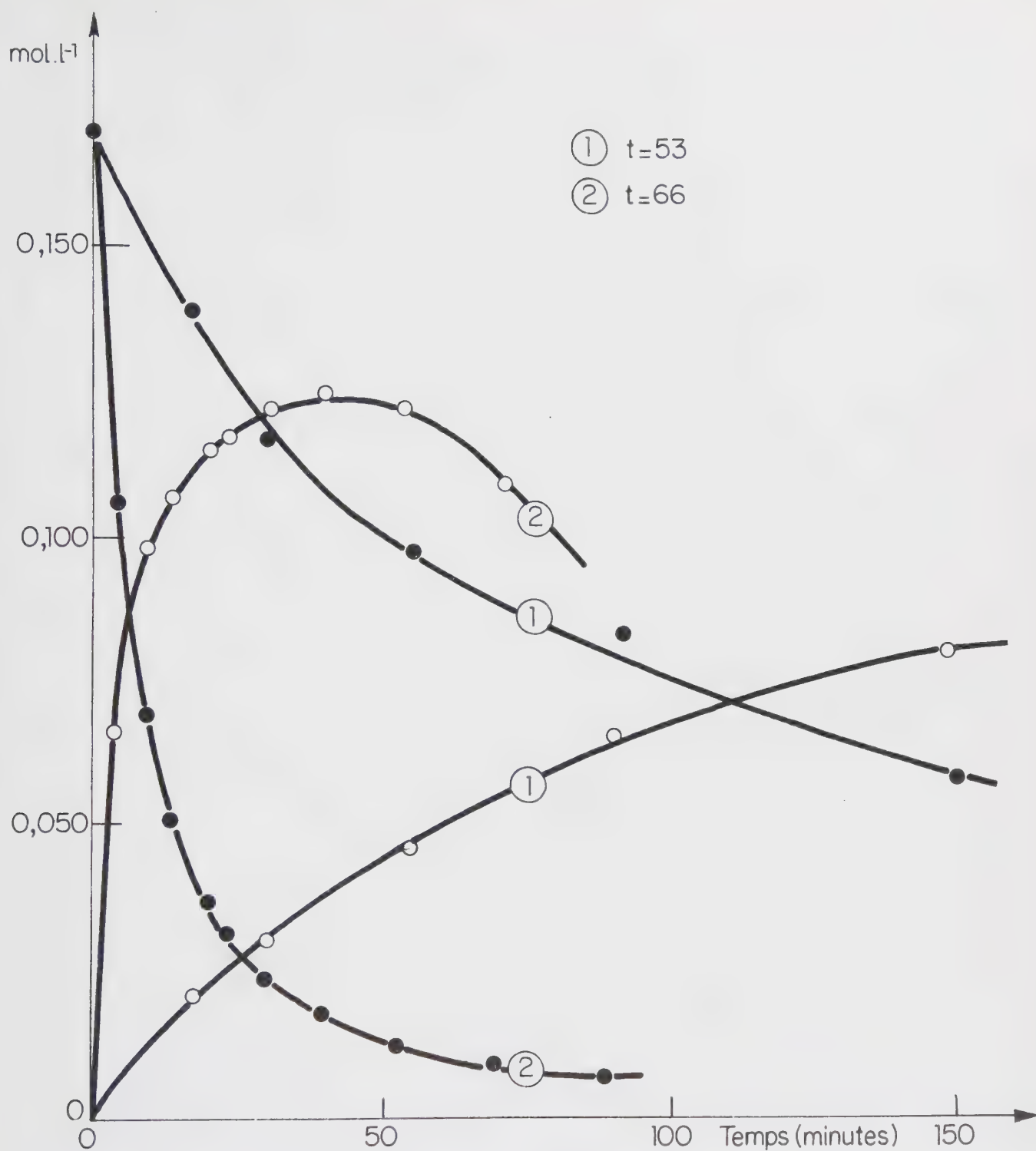


Fig.4. DECOMPOSITION DU DIHYDROXY-PEROXYDE DE CYCLOHEXYLE
EN ϵ -CAPROLACTONE — INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

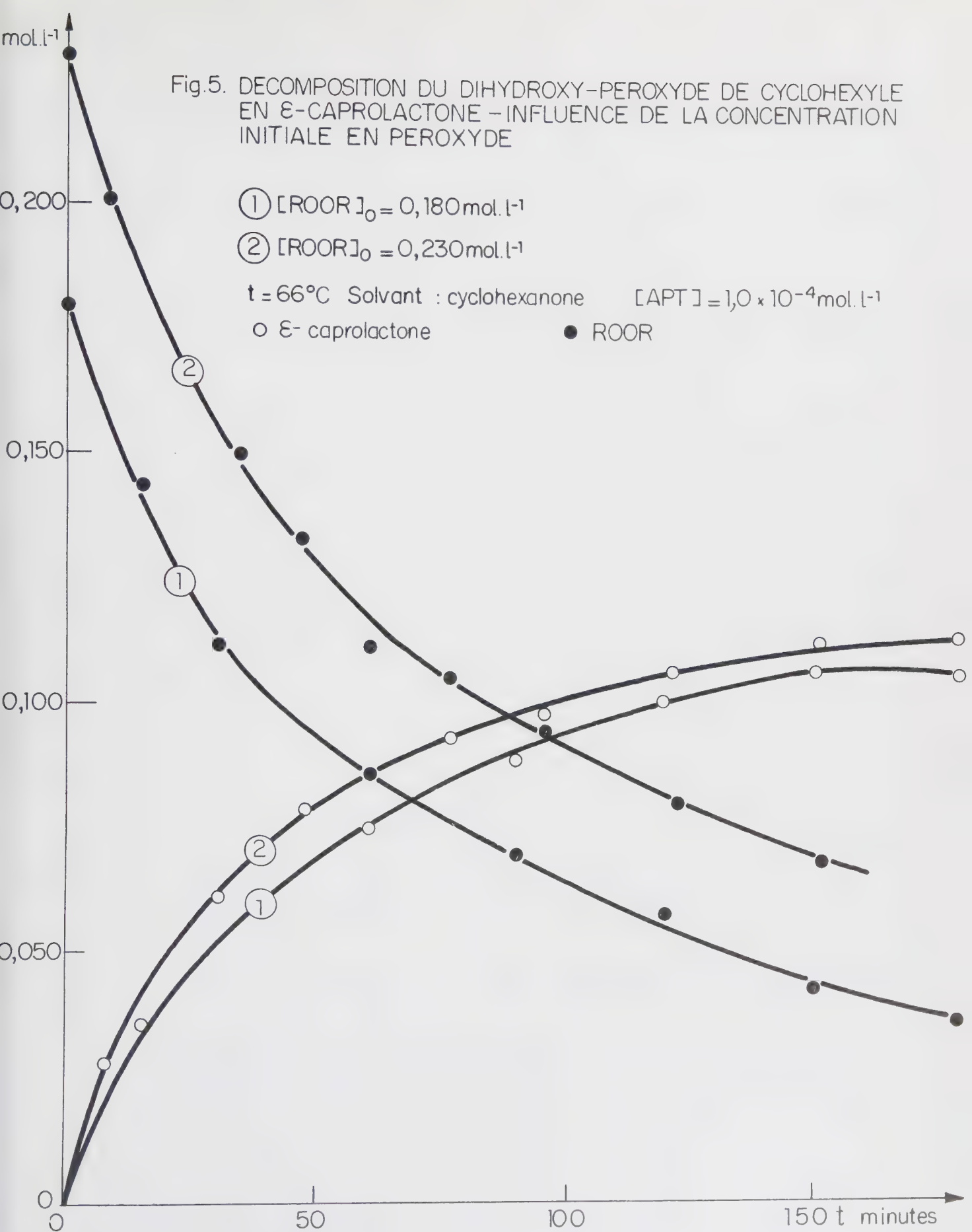
Solvant : cyclohexanone

$[APT] = 3,20 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ $[ROOR]_0 = 0,17 \text{ mol.l}^{-1}$

○ ϵ -caprolactone

● ROOR

Fig.5. DECOMPOSITION DU DIHYDROXY-PEROXYDE DE CYCLOHEXYLE EN ϵ -CAPROLACTONE - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE EN PEROXYDE



- Les deux courbes d'accumulation de l' ϵ -caprolactone sont très voisines. Par exemple la concentration maximum en ϵ -caprolactone obtenue est peu différente dans les deux cas :

$$\begin{aligned} [\text{LACTONE}]_{\text{maximum}} &= 0,113 \text{ mol.l}^{-1} \text{ à } t = 175 \text{ minutes pour } [\text{ROOR}]_0 = 0,230 \text{ mol.l}^{-1} \\ [\text{LACTONE}]_{\text{maximum}} &= 0,108 \text{ mol.l}^{-1} \text{ à } t = 170 \text{ minutes pour } [\text{ROOR}]_0 = 0,180 \text{ mol.l}^{-1}. \end{aligned}$$

L'ensemble de ces résultats montre que l'augmentation de la concentration initiale en peroxyde ne se traduit pas, malgré la plus grande vitesse de formation de l' ϵ -caprolactone, par un gain important en lactone présente du fait de la transformation consécutive de celle-ci par le catalyseur.

D. Influence de la nature du catalyseur

Le catalyseur utilisé jusqu'ici pour décomposer le dihydroxy-peroxyde de cyclohexyle était l'acide phosphotungstique. Il est possible de catalyser cette décomposition avec d'autres acides hétérotungstiques et parmi ceux-ci l'acide silicotungstique : SiO_2 , 12 WO_3 , nH_2O qui sera désigné par la suite par le symbole AST et l'acide germanotungstique : GeO_2 , 12 WO_3 , nH_2O désigné par le symbole AGT. L'acide tungstique WO_3 , nH_2O ne peut être utilisé car il est insoluble dans le milieu réactionnel. L'activité de ces trois catalyseurs est comparée en étudiant la décomposition de trois solutions identiques de dihydroxy-peroxyde de cyclohexyle de concentration initiale $[\text{ROOR}]_0 = 0,170 \text{ mol.l}^{-1}$ dans la cyclohexanone, à 66°C , sous azote et pour une même concentration en catalyseur $[\text{CATALYSEUR}] = 1,2 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$. On trace dans chacun des cas les courbes représentant la variation au cours du temps, des concentrations en peroxyde et en ϵ -caprolactone formée (figure 6).

L'examen de ces courbes permet de faire les constatations suivantes :

- Les vitesses de disparition du peroxyde varient dans l'ordre suivant :
AST > AGT > APT par exemple :

$$\begin{aligned} 0,070 \text{ mol.l}^{-1} &\text{ disparu en } 40 \text{ minutes pour l'APT} \\ 0,070 \text{ mol.l}^{-1} &\text{ disparu en } 11 \text{ minutes pour l'AGT} \\ 0,070 \text{ mol.l}^{-1} &\text{ disparu en } 4 \text{ minutes pour l'AST.} \end{aligned}$$

- Les vitesses d'accumulation de l' ϵ -caprolactone varient dans le même sens, mais les maxima obtenus sont sensiblement identiques :

$$\begin{aligned} [\text{LACTONE}]_{\text{maximum}} &= 0,107 \text{ mol.l}^{-1} \text{ à } t = 160 \text{ mn, pour l'APT} \\ [\text{LACTONE}]_{\text{maximum}} &= 0,104 \text{ mol.l}^{-1} \text{ à } t = 60 \text{ mn, pour l'AGT} \\ [\text{LACTONE}]_{\text{maximum}} &= 0,111 \text{ mol.l}^{-1} \text{ à } t = 40 \text{ mn, pour l'AST} \end{aligned}$$

Cet ensemble de résultats montre que l'ordre de variation des vitesses des réactions de formation et de disparition de l' ϵ -caprolactone doit être le même : $AST > AGT > APT$. L'acide silicotungstique présente l'intérêt de permettre d'obtenir le maximum de concentration en ϵ -caprolactone le plus élevé et avec des vitesses de réaction les plus grandes.

1.2.3. Etude de la transformation catalytique de l' ϵ -caprolactone

Les différents paramètres susceptibles d'influencer le déroulement de cette réaction sont étudiés systématiquement.

A. Ordre par rapport à la concentration en ϵ -caprolactone

Une solution d' ϵ -caprolactone dans la cyclohexanone est portée à 53°C en présence de $3,52 \times 10^{-4}$ mol.l⁻¹ d'acide phosphotungstique. Au cours du temps on effectue des prélèvements dans lesquels on dose la teneur en ϵ -caprolactone présente. Les résultats obtenus figurent dans le tableau V.

TABLEAU V

Température : 53°C - Solvant : CYCLOHEXANONE

$$[APT] = 3,52 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} - [LACTONE]_0 = 0,470 \text{ mol.l}^{-1}$$

Temps	0	1 h	2 h 15 mn.	3 h 30 mn.	4 h 30 mn.	5 h 30 mn.	6 h 45 mn.
[LACTONE] mol.l ⁻¹	0,470	0,420	0,400	0,284	0,258	0,218	0,185

A partir de ces données on trace (figure 7) la courbe $\log \frac{[LACTONE]_0}{[LACTONE]} =$

$f(t)$. On obtient une droite ; la réaction de transformation de l' ϵ -caprolactone par l'acide phosphotungstique est donc d'ordre 1 par rapport à la concentration en ϵ -caprolactone. La pente de cette droite permet de calculer la constante de vitesse apparente d'ordre 1 qui est dans ces conditions : $k_3 = 3,84 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$.

B. Influence de la concentration en catalyseur

On étudie la disparition de l' ϵ -caprolactone en solution dans la cyclohexanone ($[LACTONE]_0 = 0,470 \text{ mol.l}^{-1}$) à 53°C en présence de quantités

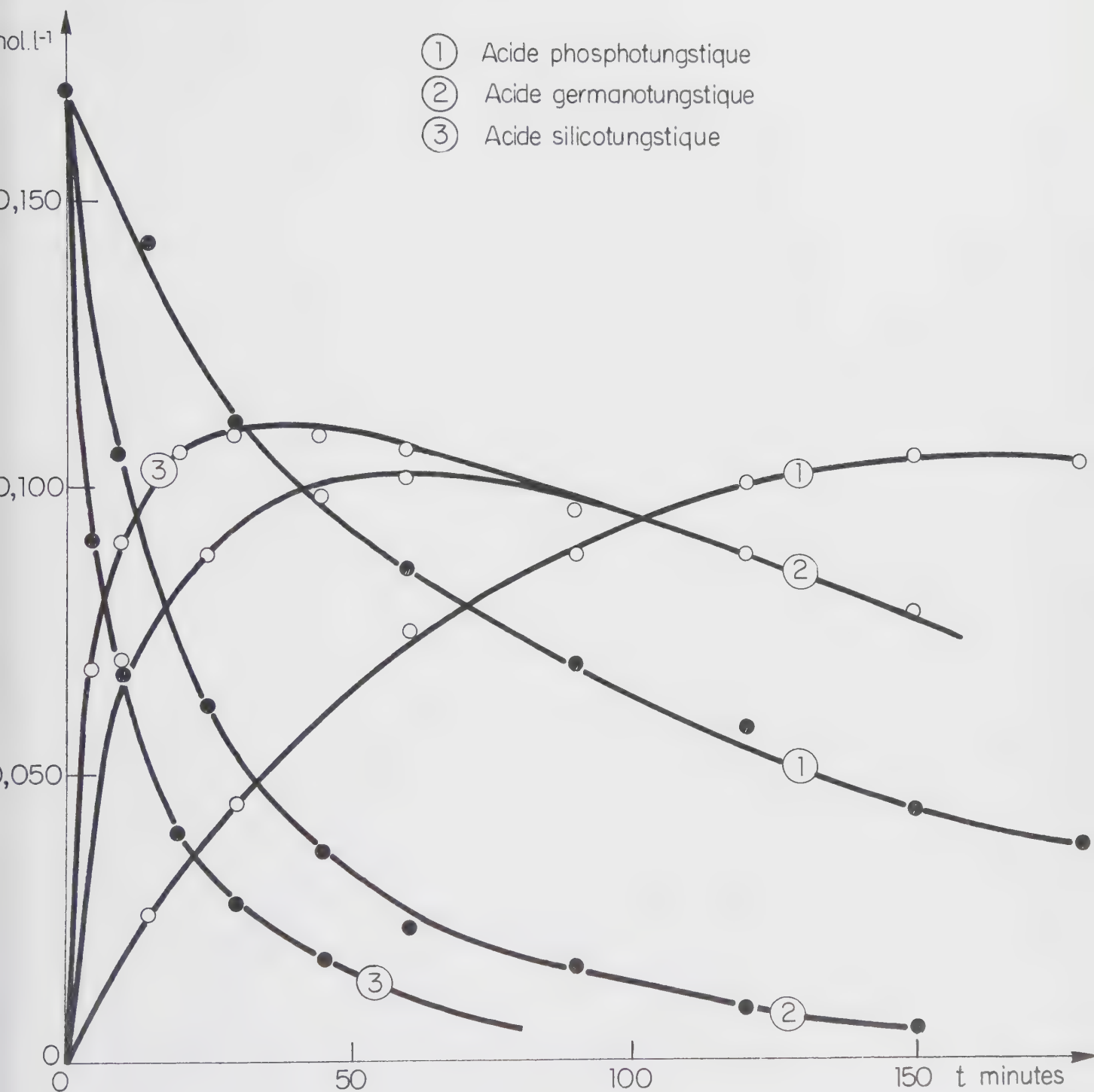


Fig. 6. DECOMPOSITION DU DIHYDROXY-PEROXYDE DE CYCLOHEXYLE EN ϵ -CAPROLACTONE-INFLUENCE DE LA NATURE DU CATALYSEUR

$T = 66^\circ\text{C}$ Solvant: cyclohexanone

$[\text{catalyseur}] = 1,2 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

$[\text{ROOR}]_0 = 0,170 \text{ mol.l}^{-1}$

○ ϵ -caprolactone

● ROOR

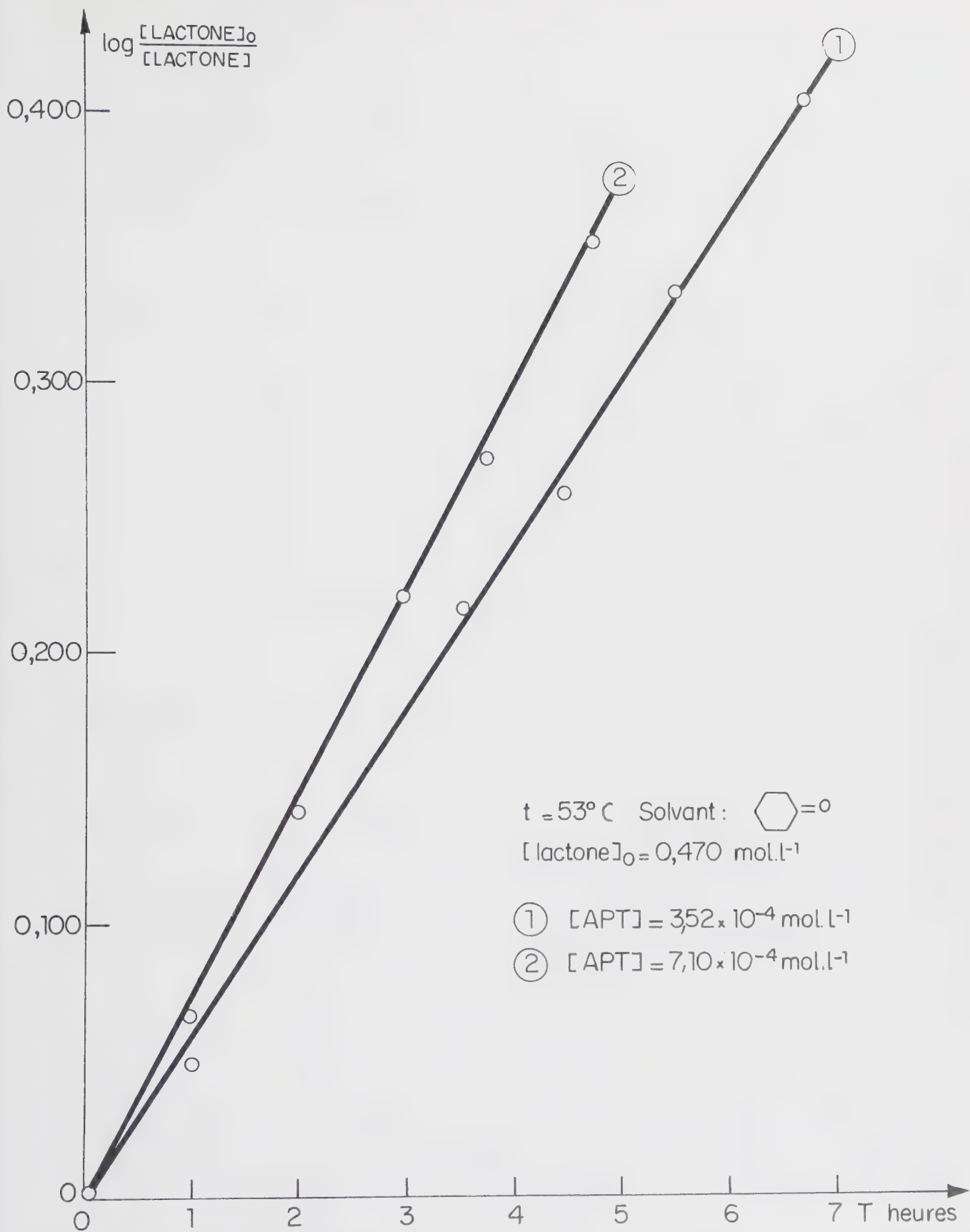


Fig.7. DISPARITION DE L'ε-CAPROLACTONE – INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CATALYSEUR

variables d'acide phosphotungstique. Dans chaque cas on trace la droite (figure

7) $\log \frac{[\text{LACTONE}]_0}{[\text{LACTONE}]} = f(t)$ dont la pente permet de calculer la constante de vitesse

k_3 de la réaction. On calcule également le rapport $k_3/[\text{APT}]$. On obtient les résultats donnés par le tableau VI.

TABLEAU VI

Température : 53°C - Solvant : CYCLOHEXANONE - $[\text{LACTONE}]_0 = 0,470 \text{ mol.l}^{-1}$

$[\text{APT}] \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$	$k_3 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$	$k_3/[\text{APT}]$
$7,10 \times 10^{-4}$	$9,30 \times 10^{-5}$	0,13
$3,52 \times 10^{-4}$	$3,84 \times 10^{-5}$	0,11
$2,00 \times 10^{-4}$	$2,60 \times 10^{-5}$	0,13
$1,30 \times 10^{-4}$	$1,55 \times 10^{-5}$	0,12

Le rapport $k_3/[\text{APT}]$ reste relativement constant et égal à 0,12, la réaction est donc d'ordre 1 par rapport à la concentration en catalyseur. A 53°C la constante de vitesse de la réaction s'écrit $k'_3 = k_3/[\text{APT}]$
 $= 0,12 \text{ l.mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$

C. Influence de la température

Cette influence est étudiée sur une solution d' ϵ -caprolactone dans la cyclohexanone ($[\text{LACTONE}]_0 = 0,470 \text{ mol.l}^{-1}$) en présence de $3,52 \text{ mol.l}^{-1}$ d'acide phosphotungstique. Pour chaque température on calcule à partir des résultats expérimentaux la constante de vitesse k'_3 de la réaction (Tableau VII) :

TABLEAU VII

Solvant : CYCLOHEXANONE

$$[\text{APT}] = 3,52 \text{ mol.l}^{-1} - [\text{LACTONE}]_0 = 0,470 \text{ mol.l}^{-1}$$

t°	$T^\circ \text{K}$	$k_3' \text{ l.mol}^{-1} \text{sec}^{-1}$
43°C	316°K	0,075
53°C	326°K	0,12
66°C	339°K	0,33
76°C	349°K	0,56

On porte alors le logarithme de k_3' en fonction de l'inverse de la température absolue. La droite obtenue (figure 8) permet de conclure que, dans le domaine de température étudié, la réaction suit la loi d'Arrhenius. La pente de cette droite permet de calculer l'énergie d'activation de la réaction. La valeur trouvée est : $E_3 = 15 \text{ kcal/mol}$.

D. Influence de la nature du catalyseur

Les résultats exposés jusqu'à présent ont été obtenus en utilisant l'acide phosphotungstique comme catalyseur. L'étude de la décomposition catalytique du dihydroxy-péroxyde de cyclohexyle a permis de mettre en évidence l'activité de deux autres catalyseurs : l'acide silicotungstique et l'acide germanotungstique. On détermine pour chacun d'eux la constante de vitesse k_3' de la réaction de disparition de l' ξ -caprolactone. Les valeurs données dans le tableau VIII sont celles obtenues à 66°C .

TABLEAU VIII

Température : 66°C

Catalyseur	$k_3' \text{ (l.mol}^{-1} \text{ sec}^{-1})$
APT	0,33
AGT	0,91
AST	1,02

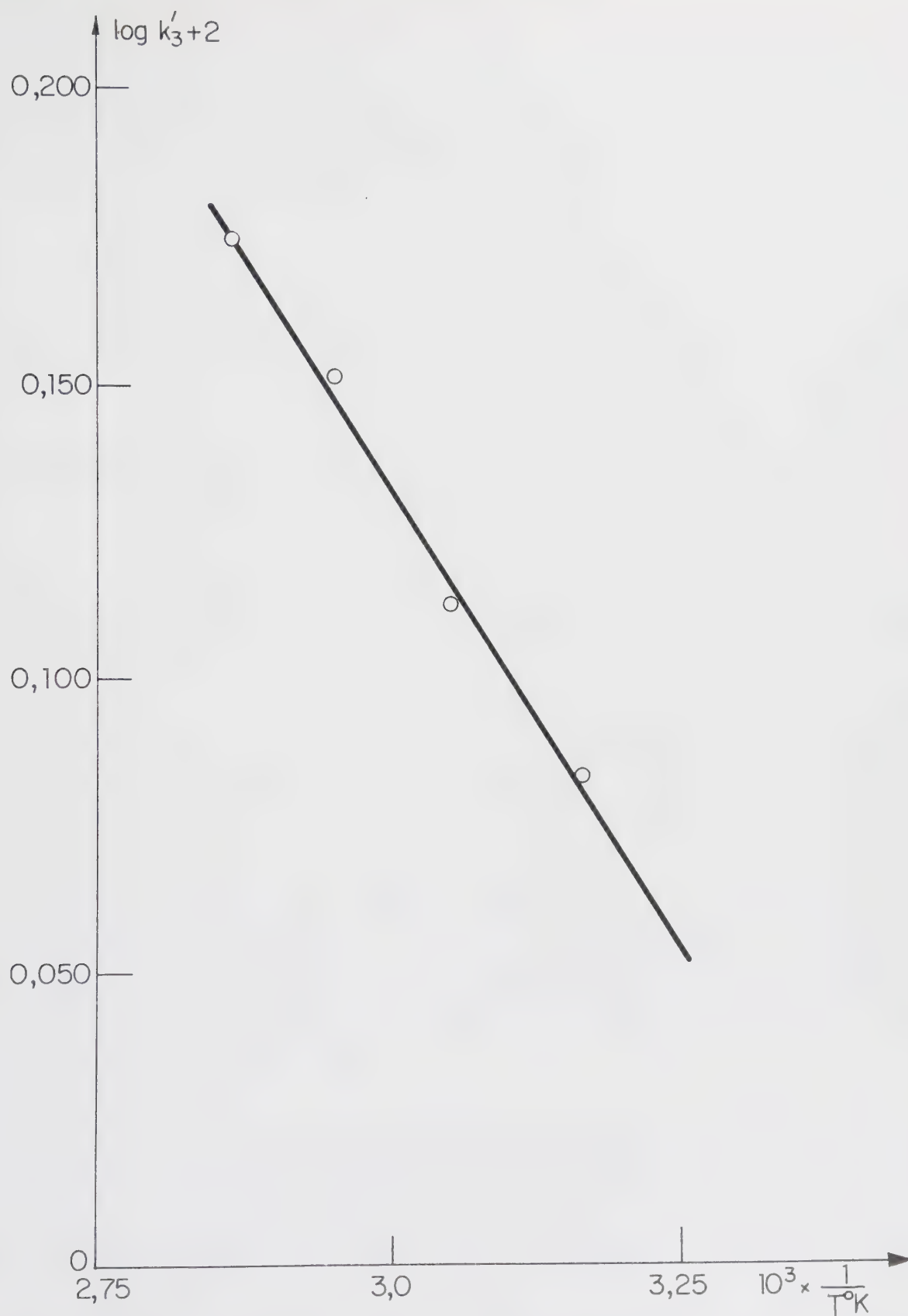


Fig.8. DISPARITION DE L'ε-CAPROLACTONE —INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Solvant : C1CCCCC1=O $[\text{APT}] = 3,52 \times 10^{-4} \text{ mol. l}^{-1}$ $[\text{lactone}]_0 = 0,47 \text{ mol. l}^{-1}$

Les constantes k'_3 peuvent être classées dans l'ordre suivant : $AST > AGT > APT$, c'est-à-dire que les vitesses de disparition de l' ϵ -caprolactone varient dans le même sens que les vitesses de décomposition du dihydroxy-peroxyde de cyclohexyle ce qui confirme les observations faites précédemment (I.2.2. paragraphe D).

I.2.4. Conclusion

L'étude cinétique des différentes réactions constituant la transformation du dihydroxy-peroxyde de cyclohexyle en présence d'acides hétérotungstiques a permis de mettre en évidence les résultats suivants :

- La loi de vitesse choisie a priori pour la décomposition thermique du peroxyde permet de décrire celle-ci de manière satisfaisante et s'exprime par :

$$v_1 = k_1 [\text{ROOR}]^2 + k'_1 [\text{ROOR}]$$

Les valeurs des constantes de vitesse sont calculées à partir des résultats expérimentaux et de la forme intégrée de cette équation de vitesse. Ces constantes ont été calculées à différentes températures ; à 66°C on trouve $k_1 = 2 \times 10^{-4} \text{ l. mol.}^{-1} \text{ sec.}^{-1}$ et $k'_1 = 5 \times 10^{-5} \text{ sec.}^{-1}$.

- L'étude expérimentale de la décomposition catalytique du dihydroxy-peroxyde de cyclohexyle n'a pas permis de déterminer une expression de la vitesse de formation de l' ϵ -caprolactone, cependant il a été possible de mettre en évidence qualitativement l'influence des facteurs pouvant modifier le déroulement de la réaction. Ainsi l'accumulation de l' ϵ -caprolactone est favorisée par une élévation de la concentration en catalyseur, de la température de la réaction mais dans ce cas il faudra tenir compte de l'augmentation de la décomposition thermique du peroxyde. La modification de la concentration initiale en peroxyde ne permet pas d'obtenir de gain appréciable en ϵ -caprolactone, enfin le remplacement de l'acide phosphotungstique par l'acide silicotungstique ou l'acide germanotungstique ne conduit pas à des changements importants dans les quantités de lactone obtenues, mais l'acide silicotungstique permet cependant d'obtenir, à concentration égale en catalyseur, des vitesses de réaction plus grandes.
- La vitesse de transformation de l' ϵ -caprolactone par le catalyseur peut s'écrire sous la forme $v_3 = k'_3 [\text{CATALYSEUR}] [\text{LACTONE}]$. Les valeurs de k'_3 ont été calculées à différentes températures. À 66°C cette constante est égale à $0,12 \text{ l. mol.}^{-1} \text{ sec.}^{-1}$ pour l'acide phosphotungstique. L'étude de la variation de k'_3 avec la température a montré que la réaction suivait la loi d'Arrhenius et que l'énergie d'activation était égale à 15 kcal/mol.

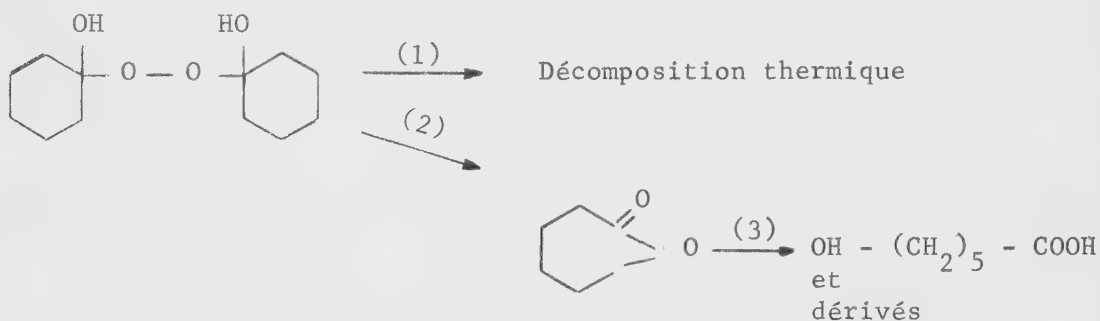
Les valeurs numériques de k_3 pour les différents catalyseurs utilisés varient dans le sens $AST > AGT > APT$. Cet ordre est identique à celui trouvé pour la décomposition catalytique du dihydroxy-péroxyde de cyclohexyle. L'acidité intervient donc de la même façon sur les deux réactions ce qui explique le peu d'influence de la nature de l'acide hétérotungstique sur l'accumulation de l' ϵ -caprolactone.

CHAPITRE II

DECOMPOSITION DU DIHYDROXY-PEROXYDE DE CYCLOHEXYLE EN ϵ -CAPROLACTONE, SIMULATION MATHÉMATIQUE DES PHÉNOMÈNES

II 1. INTRODUCTION

L'étude expérimentale présentée au chapitre précédent a permis de proposer un schéma réactionnel pour la transformation du dihydroxy-peroxyde de cyclohexyle en ϵ -caprolactone et qui rend compte également des principaux résultats :



avec

$$\begin{aligned}
 v_1 &= k_1 [\text{ROOR}]^2 + k_1' [\text{ROOR}] \\
 v_2 &= k_2 [\text{ROOR}] \\
 v_3 &= k_3 [\text{LACTONE}] \text{ et } k_3 = k_3' [\text{CATALYSEUR}]
 \end{aligned}$$

A partir de ces expressions on recherche les équations différentielles dont l'intégration numérique permettra de tracer les courbes $[\text{ROOR}] = f(t)$ et $[\text{LACTONE}] = f(t)$.

II.2. CALCUL DE LA COURBE $[ROOR] = f(t)$

Le schéma réactionnel proposé montre que le peroxyde se décompose suivant les réactions (1) et (2), ce qui permet d'écrire :

$$\begin{aligned} - \frac{d [ROOR]}{dt} &= v_1 + v_2 \\ &= k_1 [ROOR]^2 + k'_1 [ROOR] + k_2 [ROOR] \end{aligned}$$

c'est-à-dire :

$$- \frac{d [ROOR]}{dt} = k_1 [ROOR]^2 + (k'_1 + k_2) [ROOR]$$

Cette expression est comparable à celle de v_1 dans laquelle la constante k'_1 est remplacée par la somme $k'_1 + k_2$. L'équation différentielle correspondante est intégrée de la même manière et conduit à l'expression suivante :

$$[ROOR] = \frac{(k_2 + k'_1) [ROOR]_0}{(k_2 + k'_1 + k_1 [ROOR]_0) e^{(k_2 + k'_1) t} - k_1 [ROOR]_0} \quad (1)$$

Il est également nécessaire de connaître à chaque instant la concentration en peroxyde consommé $[ROOR]_0 - [ROOR]$ soit :

$$[ROOR]_0 - [ROOR] = \frac{[(k_2 + k'_1) [ROOR]_0 + k_1 [ROOR]^2] (e^{(k_2 + k'_1) t} - 1)}{(k_2 + k'_1 + k_1 [ROOR]_0) e^{(k_2 + k'_1) t} - k_1 [ROOR]_0} \quad (2)$$

II.3. CALCUL DE LA COURBE $[LACTONE] = f(t)$

L'examen du schéma réactionnel permet de constater que l' ϵ -caprolactone est formée dans la réaction (2) puis est transformée dans la réaction (3), la vitesse d'accumulation de l' ϵ -caprolactone s'écrit alors :

$$\begin{aligned}\frac{d [\text{LACTONE}]}{dt} &= v_2 - v_3 \\ &= k_2 [\text{ROOR}] - k_3 [\text{LACTONE}]\end{aligned}$$

On peut remplacer $[\text{ROOR}]$ par son expression en fonction du temps (1) soit :

$$\frac{d [\text{LACTONE}]}{dt} + k_3 [\text{LACTONE}] = \frac{k_2 (k_2 + k'_1) [\text{ROOR}]_0}{(k_2 + k'_1 + k_1 [\text{ROOR}]_0) e^{(k_2 + k'_1) t} - k_1 [\text{ROOR}]_0}$$

en posant $[\text{LACTONE}] = Y$ $[\text{ROOR}]_0 = X_0$ $k_2 = K_2$ $k_3 = K_3$ $k_2 + k'_1 = K_2$
on aboutit à l'équation différentielle suivante :

$$\boxed{\frac{dY}{dt} + K_3 Y = \frac{K_2 K_4 X_0}{(K_2 + K_1 X_0) e^{K_2 t} - K_1 X_0}} \quad (3)$$

On reconnaît ici une équation différentielle linéaire qui peut théoriquement se résoudre par la méthode habituelle de la variation de la constante. Cependant, si l'intégration de l'équation sans second membre ne pose aucun problème, la variation de la constante conduit à une expression dont l'intégration n'a pas de solution simple. Ce problème peut être résolu de manière satisfaisante en faisant appel à l'une des méthodes qui permettent d'intégrer par voie numérique les équations différentielles et qui peuvent être programmées sur ordinateur. L'équation (3) sera intégrée numériquement en utilisant la méthode des différences finies particulièrement appliquée au cas des équations différentielles linéaires (20).

II.4. PRINCIPE DE L'UTILISATION DE L'ORDINATEUR

Le calcul des courbes $[\text{ROOR}] = f(t)$ et $[\text{LACTONE}] = f(t)$ nécessite de connaître la constante de vitesse k_2 de la réaction, supposée d'ordre 1, de formation de l' ϵ -caprolactone. On peut en chercher une valeur approchée expérimentale puis vérifier que la courbe calculée $[\text{ROOR}] = f(t)$ coïncide avec la courbe expérimentale. Cette méthode n'étant pas toujours aisée à appliquer dans certains cas particuliers, il est apparu nécessaire d'envisager une autre forme de calcul dont le principe est le suivant :

Un programme original, créé par le Groupe Calcul de l'Institut Français du Pétrole (21), permet de calculer les paramètres d'une équation pour que la courbe calculée résultante coïncide au mieux, au sens des moindres carrés, avec la courbe expérimentale correspondante. Cette méthode est appliquée ici pour calculer la somme $k_2 + k_1'$ qui figure dans l'expression $[ROOR] = f(t)$. Les constantes k_1' étant connues expérimentalement (Tableau IV) on en déduit la valeur calculée de k_2 que l'on reporte dans l'équation différentielle (3) dont l'intégration numérique sur ordinateur par la méthode des différences finies permet d'obtenir la courbe calculée $[LACTONE] = f(t)$. Ces courbes sont comparées avec les courbes expérimentales donnant l'évolution au cours du temps de la concentration en ϵ -caprolactone. Cette comparaison permet alors de vérifier l'exactitude de la valeur trouvée pour k_2 et par suite de confirmer ou d'infirmier que la réaction de formation de l' ϵ -caprolactone peut être décrite par un ordre un par rapport à la concentration en peroxyde.

II.5. RESULTATS

Les données expérimentales obtenues dans différentes manipulations sont alors traitées selon la méthode décrite. Les calculs sont effectués à l'aide de l'ordinateur CONTROL DATA 6600 de l'Institut Français du Pétrole. Les figures 9, 10 et 11 représentent les résultats obtenus dans différentes conditions expérimentales.

EXPERIENCE A	: $t^\circ = 66^\circ\text{C}$	$[APT] = 3,2 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$	$[ROOR]_0 = 0,170 \text{ mol.l}^{-1}$
EXPERIENCE B	: $t^\circ = 53^\circ\text{C}$	$[APT] = 7,1 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$	$[ROOR]_0 = 0,170 \text{ mol.l}^{-1}$
EXPERIENCE C	: $t^\circ = 36^\circ\text{C}$	$[APT] = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$	$[ROOR]_0 = 0,170 \text{ mol.l}^{-1}$
EXPERIENCES D ₁ et D ₂	: $t^\circ = 66^\circ\text{C}$	$[APT] = 1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$	$[ROOR]_0 = 0,170 \text{ mol.l}^{-1}$

Dans tous les cas le solvant utilisé est la cyclohexanone et on travaille sous atmosphère d'azote.

L'examen des différentes figures montre qu'il y a une bonne concordance entre les courbes calculées et les résultats expérimentaux. Les écarts qui subsistent peuvent être attribués en premier lieu aux erreurs de dosage de l' ϵ -caprolactone (précision $\approx 5\%$) et aussi à la formation de quantités difficilement dosables d'acide adipique résultant également de l'action du catalyseur sur le peroxyde (15) (19).

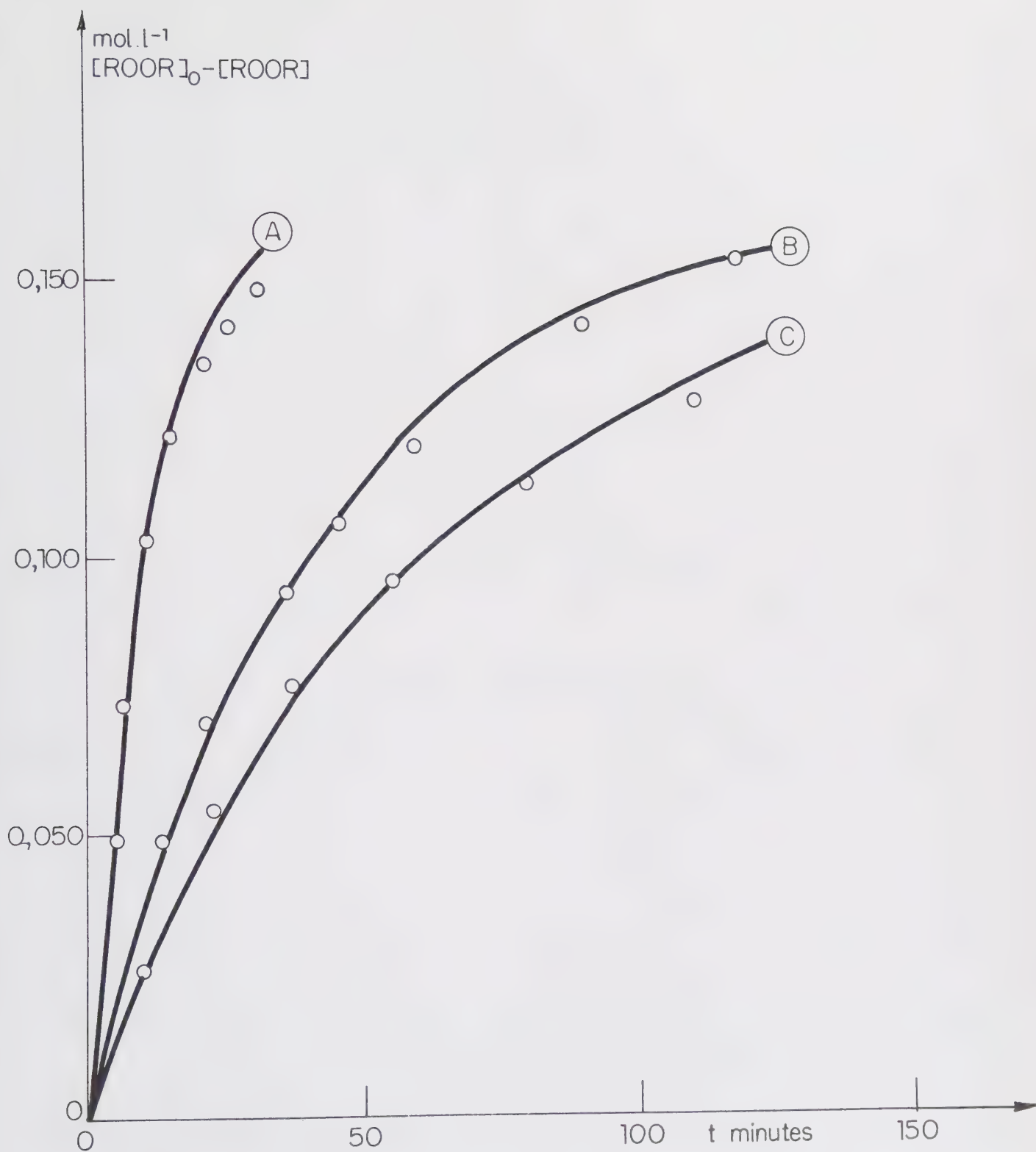


Fig.9. CONSOMMATION DU DIHYDROXY-PEROXYDE DE CYCLOHEXYLE
COURBES CALCULEES - POINTS EXPERIMENTAUX.

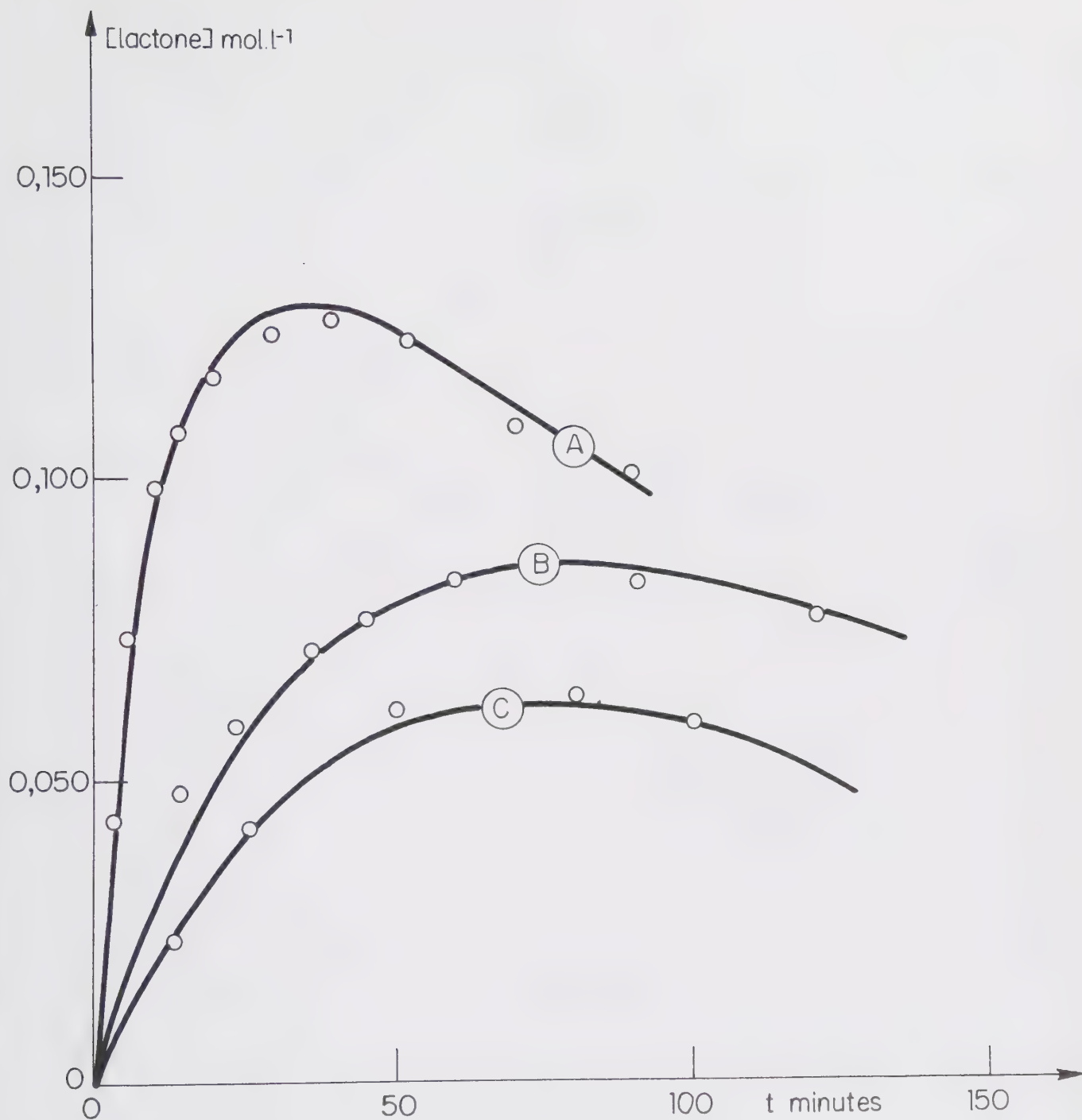


Fig.10. ACCUMULATION DE L' ϵ -CAPROLACTONE - COURBES CALCULEES
POINTS EXPERIMENTAUX

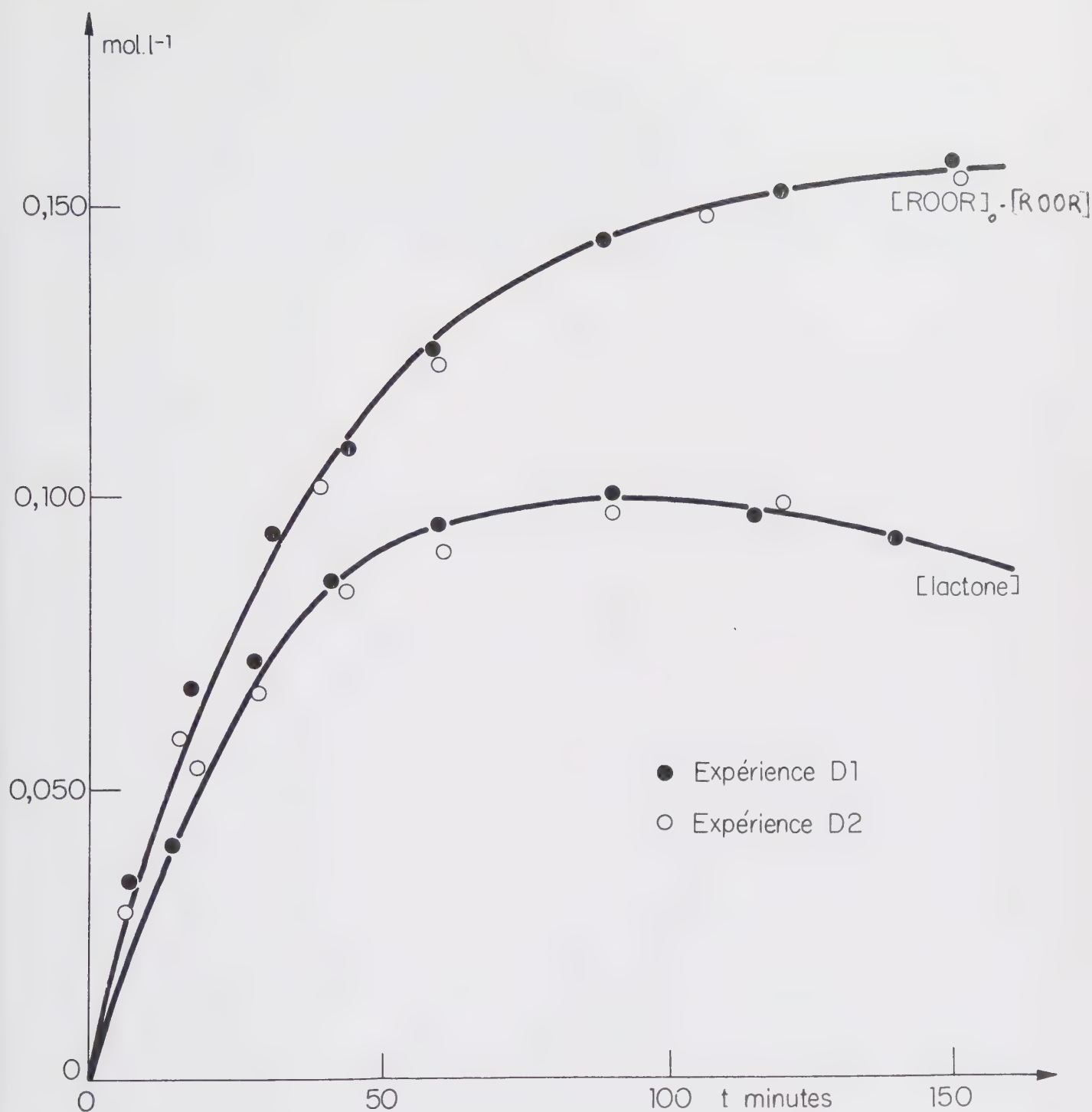


Fig.11. CONSOMMATION DU DIHYDROXY-PEROXYDE DE CYCLOHEXYLE
ACCUMULATION DE L'ε-CAPROLACTONE - COURBE CALCULEES
POINTS EXPERIMENTAUX - REPRODUCTIBILITE DES RESULTATS

II.6. CONCLUSION

Le traitement mathématique des résultats expérimentaux obtenus au chapitre I a permis d'expliciter les équations des deux courbes expérimentales $[ROOR] = f(t)$ et $[LACTONE] = f(t)$. La bonne concordance entre les courbes calculées et les points expérimentaux permet de vérifier que la réaction de formation de l' ϵ -caprolactone est bien décrite par une équation d'ordre un par rapport à la concentration en dihydroxy-peroxyde de cyclohexyle et que la constante de vitesse k_2 de cette réaction peut être calculée sur ordinateur à l'aide du programme décrit.

CHAPITRE III

APPLICATION DES RESULTATS A L'ETUDE DE LA REACTION DE FORMATION DE L' ϵ -CAPROLACTONE

III.1. INTRODUCTION

Les calculs précédents ont montré que l'expression de vitesse proposée pour la réaction de formation de l' ϵ -caprolactone permettait de décrire le phénomène de manière satisfaisante ; on étudie alors l'influence des différents facteurs pouvant modifier le déroulement de la réaction.

III.2. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CATALYSEUR

Dans le tableau IX sont rassemblées les constantes k_2 calculées à partir des résultats expérimentaux de différentes manipulations effectuées dans les conditions suivantes : t° : 66°C , catalyseur APT, atmosphère d'azote, solvant : cyclohexanone. On fait varier la concentration en catalyseur et à chaque fois on calcule le rapport $k_2/[\text{APT}]^2$.

TABLEAU IX

Température : 66°C - Solvant : CYCLOHEXANONE - $[\text{ROOR}]_0 = 0,170 \text{ mol.l}^{-1}$

$[\text{APT}] \text{ mol.l}^{-1}$	$k_2 (\text{sec}^{-1})$	$[\text{APT}]^2$	$k_2/[\text{APT}]^2$
$1,0 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-8}$	$1,10 \times 10^4$
$1,8 \times 10^{-4}$	$3,55 \times 10^{-4}$	$3,24 \times 10^{-8}$	$1,10 \times 10^4$
$3,2 \times 10^{-4}$	$1,15 \times 10^{-3}$	$1,02 \times 10^{-7}$	$1,13 \times 10^4$
$4,1 \times 10^{-4}$	$1,81 \times 10^{-3}$	$1,68 \times 10^{-7}$	$1,08 \times 10^4$

Le rapport $k_2/[APT]^2$ reste sensiblement constant et égal à $1,10 \times 10^4$. La réaction de formation de 1' ϵ -caprolactone est donc assimilable à une réaction d'ordre 2 par rapport à la concentration en catalyseur. La constante de vitesse de cette réaction s'écrit : $k'_2 = k_2/[APT]^2 = 1,10 \times 10^4 \text{ l}^2.\text{mol}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ à 66°C .

III.3. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Le tableau X présente les constantes k'_2 calculées à partir des résultats expérimentaux obtenus en décomposant une solution de dihydroxy-péroxyde de cyclohexyle dans la cyclohexanone en présence d'acide phosphotungstique, sous atmosphère d'azote et à diverses températures.

TABLEAU X

Solvant : CYCLOHEXANONE - $[ROOR]_0 = 0,170 \text{ mol.l}^{-1}$

t°	$T \text{ }^\circ\text{K}$	$k'_2 \text{ l}^2.\text{mol}^{-2} \text{ sec}^{-1}$
36°C	$309 \text{ }^\circ\text{K}$	$0,71 \times 10^2$
43°C	$316 \text{ }^\circ\text{K}$	$0,25 \times 10^3$
53°C	$326 \text{ }^\circ\text{K}$	$0,88 \times 10^3$
66°C	$339 \text{ }^\circ\text{K}$	$1,10 \times 10^4$

On porte le logarithme de k'_2 en fonction de l'inverse de la température absolue de la réaction ; la droite obtenue (figure 12) montre que, dans le domaine de température étudié, la réaction obéit à la loi d'Arrhénius. La pente de cette droite permet de calculer l'énergie d'activation de la réaction E_3 . Dans ces conditions :

$$E_3 = 30 \text{ kcal/mol.}$$

III.4. INFLUENCE DE LA NATURE DU CATALYSEUR

Pour les trois acides hétérotungstiques utilisés comme catalyseur, on calcule à 66°C , la constante de vitesse k'_2 de la réaction de formation de 1' ϵ -caprolactone (Tableau XI).

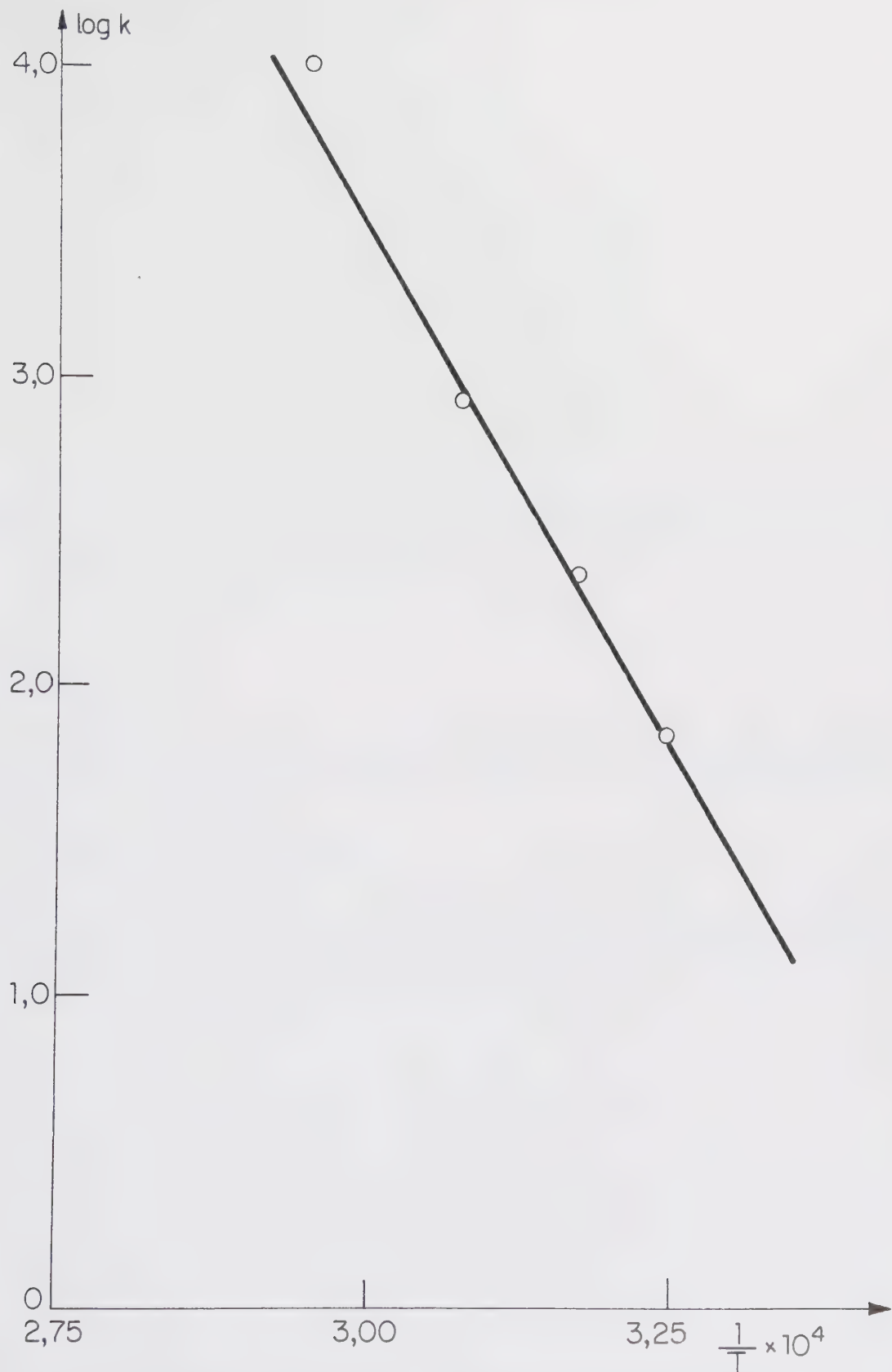


Fig.12. ENERGIE D'ACTIVATION DE LA REACTION DE FORMATION DE L'ε-CAPROLACTONE

Solvant : cyclohexanone

$[ROOR]_0 = 0,17 \text{ mol.L}^{-1}$

Catalyseur : APT

TABLEAU XI

Température : 66°C

Catalyseur	k'_2 ($l.^2 mol^{-2} sec^{-1}$)
APT	$1,10 \times 10^4$
AGT	$4,05 \times 10^4$
AST	$6,10 \times 10^4$

La variation des constantes est dans l'ordre suivant $AST > AGT > APT$ c'est-à-dire le même que celui qui a été observé pour la disparition de l' ξ -caprolactone (I.2.3. paragraphe D) et lors de l'étude descriptive expérimentale (I.2.2. paragraphe D).

III.5. CONCLUSION

L'application à la réaction de formation de l' ξ -caprolactone des méthodes de calcul exposées au chapitre 2 a permis d'explicitier les caractéristiques de sa vitesse v_2 .

$$v_2 = k'_2 [\text{CATALYSEUR}]^2 [\text{ROOR}]$$

La constante de vitesse $k'_2 = 1,10 \times 10^4 \text{ l.}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ à 66°C a été calculée à différentes températures. L'énergie d'activation E_2 de la réaction a été trouvée égale à 30 kcal/mol. Les constantes de vitesse k'_2 varient avec le catalyseur dans l'ordre suivant : $AST > AGT > APT$.

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'ACCUMULATION DE L' ϵ -CAPROLACTONE INTERPRETATION DES RESULTATS

IV.1. INTRODUCTION

La vitesse d'accumulation de l' ϵ -caprolactone s'écrit (II.3.)
 $v = v_2 - v_3$. Cette vitesse sera d'autant plus grande, et par suite l'accumulation de l' ϵ -caprolactone sera d'autant favorisée, que v_2 sera grand devant v_3 autrement dit que le rapport v_2/v_3 sera élevé.

L'étude cinétique de la réaction et l'interprétation mathématique des résultats ayant permis d'explicitier les vitesses v_1 , v_2 et v_3 des réactions qui se produisent lors de la décomposition du dihydroxy-péroxyde de cyclohexyle, il doit être possible d'expliquer l'action des facteurs qui peuvent influencer le déroulement de la réaction. Ces actions, déjà mises en évidence dans la partie expérimentale, seront illustrées ici par les courbes obtenues en portant la sélectivité en lactone obtenue, définie comme le rapport de la quantité de lactone présente sur la quantité de peroxyde consommé, en fonction de l'avancement de la réaction mesuré par rapport au peroxyde consommé. Les meilleures conditions recherchées seront celles qui permettent d'obtenir, à avancement égal, la meilleure sélectivité en ϵ -caprolactone.

IV.2. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CATALYSEUR

L'influence de la concentration en catalyseur sur les vitesses v_2 et v_3 a été explicitée : $v_2 = k'_2 [\text{CATALYSEUR}]^2 [\text{ROOR}]$ $v_3 = k'_3 [\text{CATALYSEUR}] [\text{LACTONE}]$.

soit
$$v_2/v_3 = \frac{k'_2 [\text{ROOR}]}{k'_3 [\text{LACTONE}]} \times [\text{CATALYSEUR}]$$

Ce rapport est une fonction croissante de la concentration en catalyseur autrement dit pour obtenir de meilleurs rendements en ϵ -caprolactone il y a intérêt à augmenter la concentration en catalyseur. Les courbes sélectivité, avancement (figure 13) illustrent ce fait et confirment le raisonnement précédent. Par exemple à 50 % d'avancement la sélectivité est de :

97 %	pour $[APT] = 3,2 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$
85 %	pour $[APT] = 1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$
70 %	pour $[APT] = 0,75 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$.

IV.3. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Les réactions de formation et de décomposition de l' ϵ -caprolactone obéissant à la loi d'Arrhenius, on peut écrire :

$$\begin{aligned}
 v_2 &= v_o e^{-E_2/RT} & \text{et } v_3 &= v'_o e^{-E_3/RT} \\
 \text{soit } \frac{v_2}{v_3} &= \frac{v_o}{v'_o} e^{E_3 - E_2/RT} & \text{avec } E_2 &= 30 \text{ kcal/mol} \\
 & & E_3 &= 15 \text{ kcal/mol} \\
 &= \frac{v_o}{v'_o} e^{-15\,000/RT}
 \end{aligned}$$

Il faut étudier la variation de ce rapport avec la température ; en posant $v_o/v'_o = A$ $B = 15\,000$ ($B > 0$) et $v_2/v_3 = Y$

on obtient : $Y = A e^{-B/RT}$ dont on calcule la dérivée Y'

$$Y' = \frac{AB}{RT^2} e^{-B/RT} \text{ avec } A, B, R > 0$$

soit : $Y' > 0$ donc Y est une fonction croissante de T c'est-à-dire que le rapport v_2/v_3 sera d'autant plus grand que la température sera élevée ; une élévation de température favorisera donc l'obtention de l' ϵ -caprolactone. L'examen des courbes sélectivité, avancement (figure 14) confirme ce fait déjà mis en évidence dans l'étude expérimentale et, par exemple, à 50 % d'avancement la sélectivité est de : 98 % à 66°C

75 % à 53°C

ce gain de sélectivité dû à l'élévation de température sera cependant compromis par la réaction parallèle de dégradation thermique.

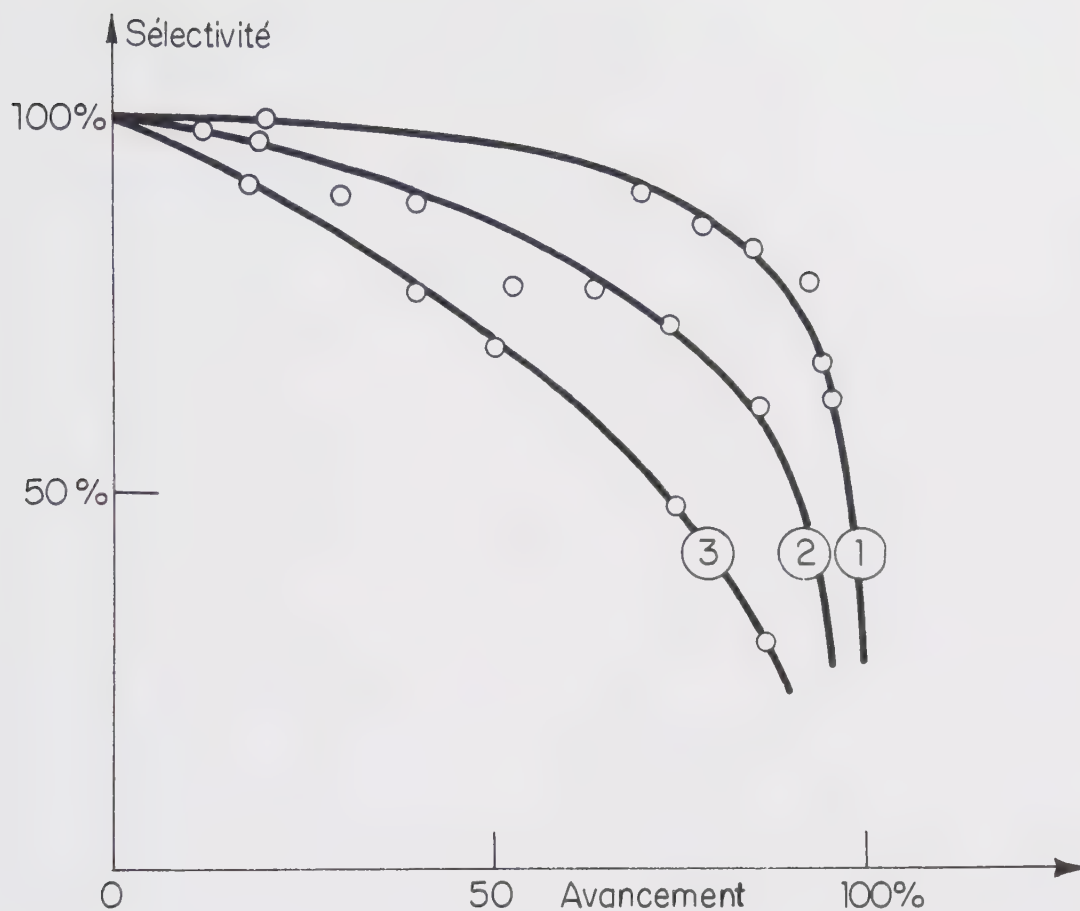


Fig.13. ACCUMULATION DE L'É-CAPROLACTONE
 Courbes sélectivité = f (avancement)– Influence du catalyseur

① $[APT] = 3,2 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

② $[APT] = 1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

③ $[APT] = 0,75 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

Solvant: cyclohexanone $[ROOR]_0 = 0,17 \text{ mol.l}^{-1}$ $T = 66^\circ\text{C}$

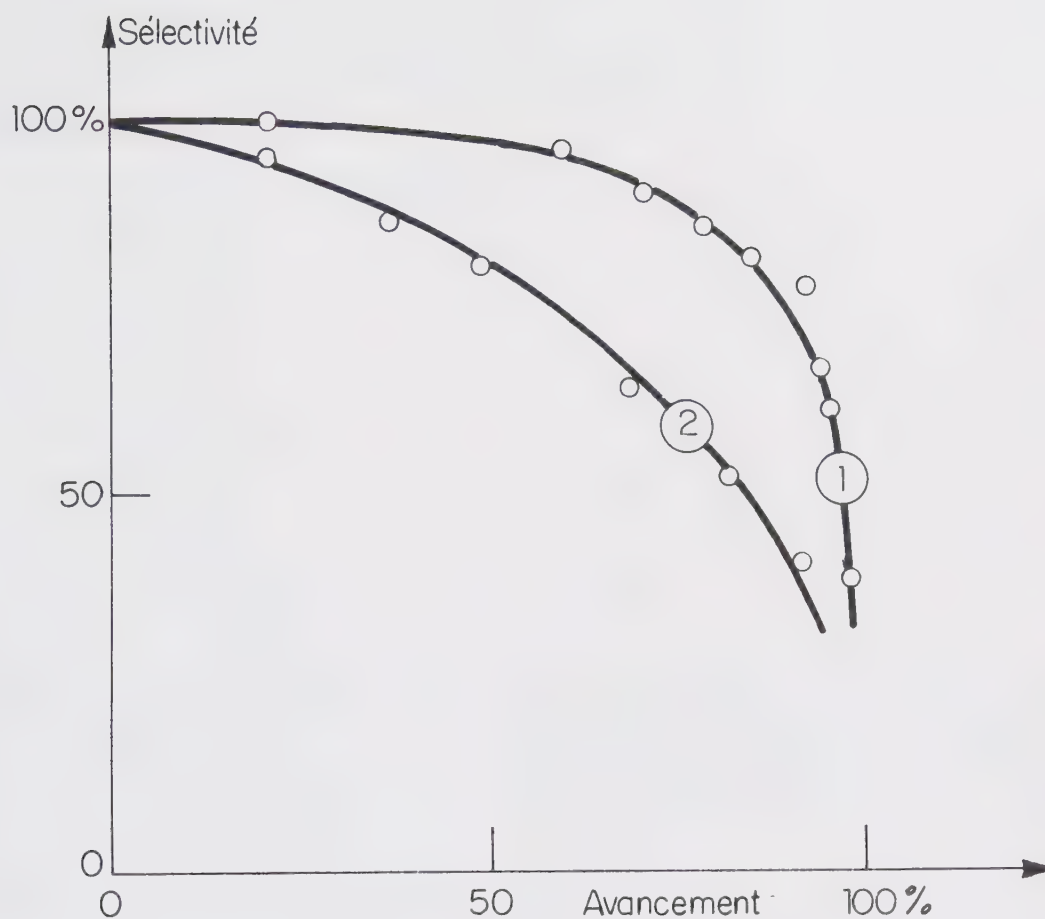


Fig. 14. ACCUMULATION DE L'ε-CAPROLACTONE

Courbes sélectivité = f(avancement)—Influence de la température

① $T = 66^{\circ}\text{C}$

② $T = 53^{\circ}\text{C}$

Solvant: cyclohexanone $[\text{APT}] = 3,2 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ $[\text{ROOR}]_0 = 0,17 \text{ mol.l}^{-1}$

IV.4. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE EN PEROXYDE

A la température de 66°C la décomposition thermique du dihydroxy-péroxyde de cyclohexyle n'est plus négligeable et s'exerce au détriment de la formation de l' ϵ -caprolactone. L'accumulation de l' ϵ -caprolactone sera donc d'autant favorisée que la vitesse de décomposition du peroxyde sera grande devant la vitesse de décomposition thermique c'est-à-dire que le rapport v_2/v_1 sera grand en particulier en vitesse initiale :

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1 [\text{ROOR}]_0^2 + k'_1 [\text{ROOR}]_0 \\ v_2 &= k_2 [\text{ROOR}]_0 \end{aligned}$$

ce qui permet d'écrire :

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1 [\text{ROOR}]_0 + k'_1}$$

On peut calculer ce rapport pour deux concentrations initiales en peroxyde :

$$\begin{aligned} [\text{ROOR}]_0 &= 0,180 \text{ mol.l}^{-1} & v_2/v_1 &= 13,4 \\ [\text{ROOR}]_0 &= 0,230 \text{ mol.l}^{-1} & v_2/v_1 &= 12,1 \end{aligned}$$

Ainsi ce rapport croît lorsque $[\text{ROOR}]_0$ diminue, autrement dit la diminution de la concentration initiale limite la perte en peroxyde par voie thermique et favorise de ce fait la formation de l' ϵ -caprolactone. Cependant les écarts entre les deux valeurs restent peu importants ce que confirme l'examen des courbes de la figure 15. Par exemple à 50 % d'avancement la sélectivité est de :

$$\begin{aligned} 83 \% & \quad \text{pour } [\text{ROOR}]_0 = 0,180 \text{ mol.l}^{-1} \\ 76 \% & \quad \text{pour } [\text{ROOR}]_0 = 0,230 \text{ mol.l}^{-1}. \end{aligned}$$

IV.5. INFLUENCE DE LA NATURE DU CATALYSEUR

Pour les trois acides hétérotungstiques utilisés comme catalyseur l'activité vis-à-vis du peroxyde et de l' ϵ -caprolactone se place dans le même ordre : $\text{AST} > \text{AGT} > \text{APT}$. Le meilleur catalyseur sera celui pour lequel le rapport v_2/v_3 sera le plus grand. Pour chaque catalyseur on peut écrire :

$$\begin{aligned} v_2 &= k_2 [\text{ROOR}] \\ v_3 &= k_3 [\text{LACTONE}] \end{aligned}$$

le rapport v_2/v_3 sera donc d'autant plus grand que le rapport k_2/k_3 le sera. Dans le tableau XII figurent les constantes k_2 , k_3 et le rapport k_2/k_3 correspondant à une concentration en catalyseur de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$.

TABLEAU XII

Température : 66°C - Solvant : CYCLOHEXANONE

 $[ROOR]_0 = 0,170 \text{ mol}^{-1} - [CATALYSEUR] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

CATALYSEUR	$k_2 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$	$k_3 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$	k_2/k_3
Acide Phosphotungstique (APT)	$1,10 \times 10^{-4}$	$0,33 \times 10^{-4}$	3,3
Acide Germanotungstique (AGT)	$4,05 \times 10^{-4}$	$0,91 \times 10^{-4}$	4,5
Acide Silicotungstique (AST)	$6,10 \times 10^{-4}$	$1,02 \times 10^{-4}$	6,0

Le rapport k_2/k_3 varie donc dans l'ordre suivant : $AST > AGT > APT$. Cet ordre est le même que celui observé pour chacune des réactions constituant la transformation, d'autre part les écarts ne sont pas très importants entre les catalyseurs, l'acide silicotungstique est le plus actif et permet d'obtenir les vitesses de réaction les plus grandes. Ceci confirme les résultats expérimentaux (figure 6). Le peu de différence rencontré entre les différents catalyseurs permet de conclure que l'activité de ceux-ci est due essentiellement à leur caractère acide et à la présence de l'élément tungstène. Des essais effectués en utilisant du germanotungstate d'ammonium ou de l'acide phosphomolybdique n'ont pas permis de préparer l' ϵ -caprolactone.

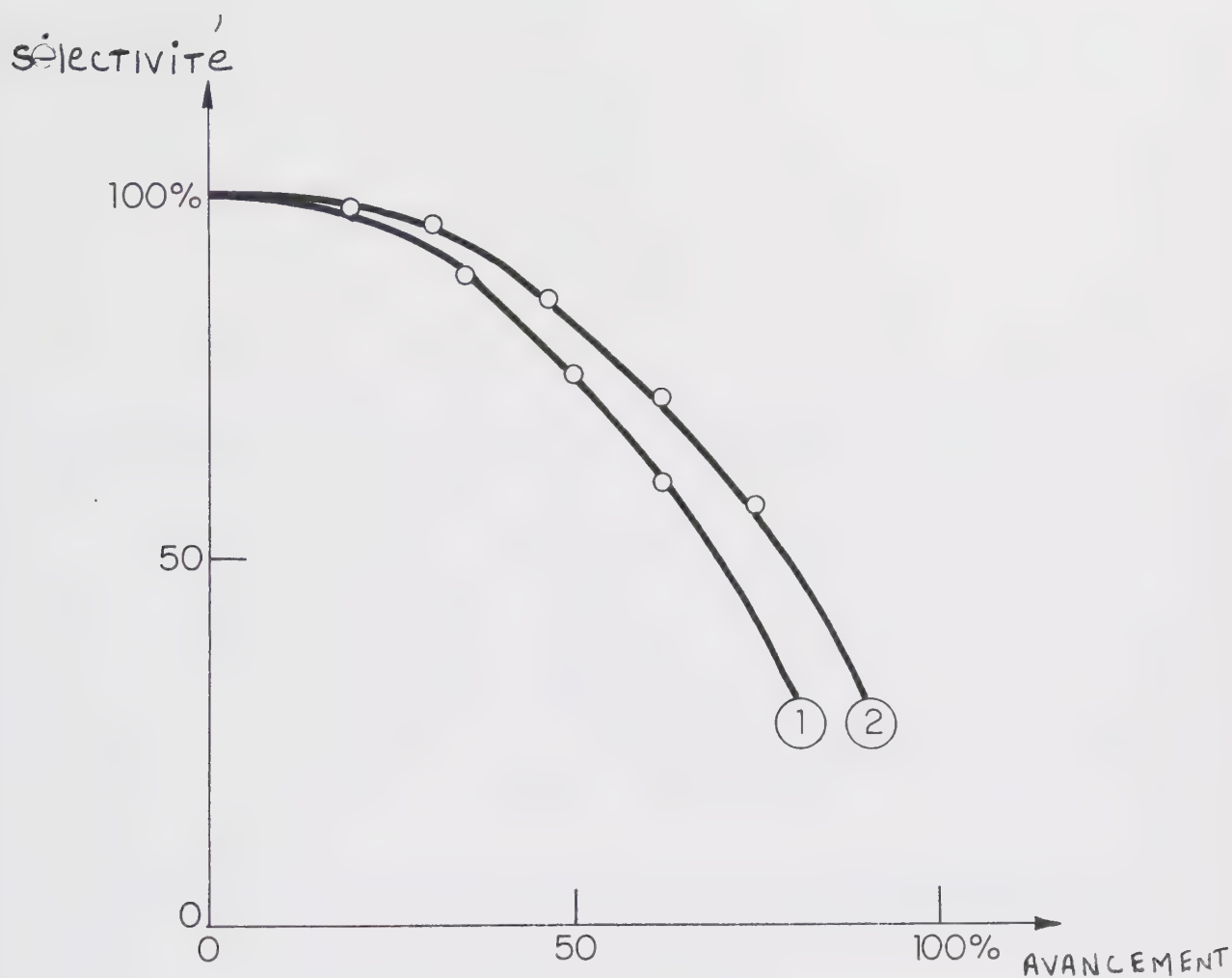


Fig.15. ACCUMULATION DE L'ε-CAPROLACTONE
INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE
EN PEROXYDE

① $[ROOR]_0 = 0,23 \text{ mol.l}^{-1}$

② $[ROOR]_0 = 0,18 \text{ mol.l}^{-1}$

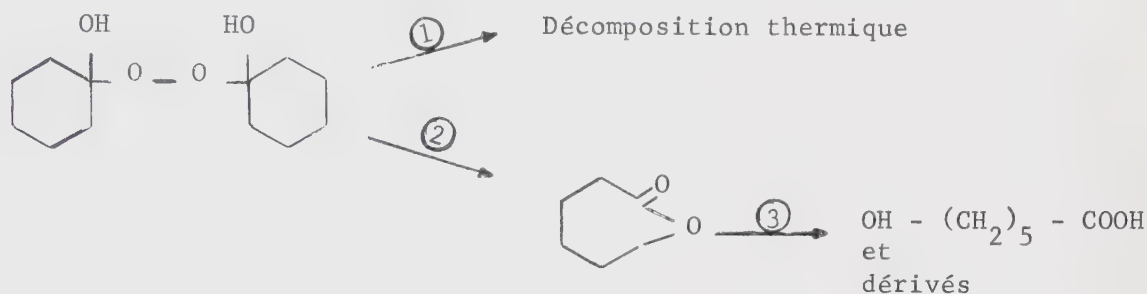
$T = 66^\circ\text{C}$ Solvant : cyclohexanone

$[APT] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

CHAPITRE V

CONCLUSION

L'étude descriptive de la décomposition catalytique du dihydroxyperoxyde de cyclohexyle montre que cette transformation se déroule selon le schéma suivant :



L'étude cinétique expérimentale et son interprétation mathématique ont permis de déterminer les vitesses v_1 , v_2 et v_3 de ces réactions :

$$\begin{aligned}
 v_1 &= k_1 [\text{ROOR}]^2 + k'_1 [\text{ROOR}] \\
 v_2 &= k_2 [\text{ROOR}] \quad \text{avec} \quad k_2 = k'_2 [\text{CATALYSEUR}]^2 \\
 v_3 &= k_3 [\text{LACTONE}] \quad \text{avec} \quad k_3 = k'_3 [\text{CATALYSEUR}]
 \end{aligned}$$

A partir de ces données il a été possible de déterminer l'équation de la courbe $[\text{ROOR}] = f(t)$

$$[\text{ROOR}] = \frac{(k_2 + k'_1) [\text{ROOR}]_0}{(k_2 + k'_1 + k_1 [\text{ROOR}]_0) e^{(k_2 + k'_1) t} - k_1 [\text{ROOR}]_0}$$

La courbe $[\text{LACTONE}] = f(t)$ a été obtenue par intégration numérique sur ordinateur de l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d [\text{LACTONE}]}{dt} + k_3 [\text{LACTONE}] = k_2 [\text{ROOR}]$$

La bonne concordance entre les courbes calculées et les résultats expérimentaux a permis de justifier les hypothèses de calcul et la méthode utilisée pour déterminer la constante de vitesse k_2 .

Les énergies d'activation des réactions (2) et (3) ont été calculées et trouvées respectivement égales à $E_2 = 30$ kcal/mol et $E_3 = 15$ kcal/mol. L'étude de l'influence des différents facteurs susceptibles de modifier le déroulement de la réaction a montré que la transformation du peroxyde en lactone se faisait avec de bonnes sélectivités pour de faibles taux d'avancement. Cependant par suite de la transformation rapide de l' ϵ -caprolactone formée par le catalyseur, la sélectivité obtenue, dans le cas où cette réaction serait utilisée pour préparer l' ϵ -caprolactone, décroît rapidement pour de plus grandes conversions du peroxyde.

Les conditions permettant d'obtenir une meilleure accumulation de l' ϵ -caprolactone ont pu être déterminées et sont en bon accord avec les résultats expérimentaux : L'obtention de l' ϵ -caprolactone sera favorisée par l'augmentation de la concentration en catalyseur, l'élévation de la température de réaction, mais cette élévation augmentant les pertes thermiques en peroxyde devra être limitée ; la diminution de la concentration initiale en peroxyde permet également d'obtenir de meilleurs rendements en ϵ -caprolactone. Enfin parmi les catalyseurs essayés, l'acide silicotungstique est celui qui permet d'atteindre les meilleurs résultats.

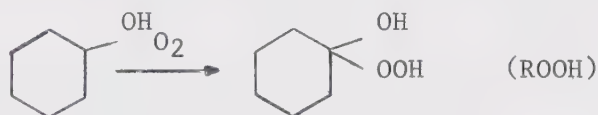
DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE LA DECOMPOSITION CATALYTIQUE
DE L'HYDROXY-HYDROPEROXYDE DE CYCLOHEXYLE
PREPARE "IN SITU" DANS LE CYCLOHEXANOL

CHAPITRE I

RAPPEL DE L'OXYDATION DU CYCLOHEXANOL PAR L'OXYGENE MOLECULAIRE

L'oxydation du cyclohexanol, en phase liquide, par l'oxygène moléculaire fournit, comme produit primaire, l'hydroxy-hydroperoxyde de cyclohexyle :



Cette réaction a fait l'objet d'une étude approfondie (9) dont on rappelle les principaux résultats.

I.1. OXYDATION THERMOSENSIBILISEE DU CYCLOHEXANOL PAR L'OXYGENE MOLECULAIRE

En phase liquide la réaction d'oxydation du cyclohexanol par l'oxygène moléculaire met en oeuvre des radicaux libres et peut être thermosensibilisée par des initiateurs azonitriles tels que l'azodiisobutyronitrile (ADBN) ou l'azodicyclohexyle nitrile (ADCN) dont les vitesses de décomposition en radicaux libres ont été déterminées (22) :

$$\begin{aligned} \text{ADBN} : v_d &= 3,68 \times 10^{15} e^{-31300/RT} [\text{ADBN}] \text{ mol.l}^{-1} \text{ sec}^{-1} \\ \text{ADCN} : v_d &= 5,238 \times 10^{16} e^{-35400/RT} [\text{ADCN}] \text{ mol.l}^{-1} \text{ sec}^{-1}. \end{aligned}$$

On peut ainsi opérer à vitesse d'initiation connue.

L'oxydation du cyclohexanol est effectuée en phase liquide à 111°C sous une pression d'oxygène de 1020 mm Hg en présence de $3 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ d'ADCN. Pour suivre l'évolution de la réaction on effectue à intervalles réguliers des prélèvements que l'on analyse afin de déterminer (figures 16 et 17) :

- La concentration en hydroperoxyde.
- La quantité d'alcool consommée.
- La quantité de cyclohexanone formée.
- L'acidité du milieu.

L'examen de la figure 16 montre que la concentration en hydroperoxyde passe par un maximum. L'hydroperoxyde est en effet décomposé par une suite de réactions consécutives en cyclohexanone et en acides. On peut cependant remarquer que jusqu'à une concentration en hydroperoxyde d'environ $0,4 \text{ mol.l}^{-1}$, la sélectivité de la transformation du cyclohexanol en hydroperoxyde reste voisine de 100 %. Ces courbes permettent en outre de connaître la sélectivité en hydroperoxyde pour une concentration choisie. L'élévation de la température se traduit par une augmentation de l'acidité (figure 17) du milieu.

I.2. AUTOXYDATION THERMIQUE DU CYCLOHEXANOL

A 111°C et sous une pression de 1020 mm Hg d'oxygène, il est possible d'oxyder le cyclohexanol en l'absence d'initiateur. Sur la figure 18 sont portées les concentrations en oxygène consommé et en hydroperoxyde en fonction du temps. On peut remarquer que jusqu'à une concentration de $0,4 \text{ mol.l}^{-1}$ l'oxygène consommé se retrouve pratiquement dans sa totalité dans l'hydroperoxyde formé, autrement dit, la sélectivité de la transformation du cyclohexanol en hydroperoxyde reste voisine de 100 % jusqu'à $0,4 \text{ mol.l}^{-1}$ en hydroperoxyde. Ce résultat est donc identique à celui observé lors de l'oxydation thermosensibilisée du cyclohexanol.

I.3. CONCLUSION

L'oxydation thermosensibilisée ou l'autoxydation thermique du cyclohexanol permettent d'obtenir des solutions d'hydroxy-hydroperoxyde de cyclohexyle dans le cyclohexanol, les solutions qui seront utilisées par la suite sont obtenues en oxydant le cyclohexanol jusqu'à un taux d'avancement, mesuré par rapport au cyclohexanol consommé, de 5 à 10 %. Les concentrations en hydroperoxyde varient de $0,5$ à $0,9 \text{ mol.l}^{-1}$. Les résultats obtenus dans la suite de cette étude sont indifférents à la méthode d'oxydation utilisée pour préparer les solutions d'hydroperoxyde. L'oxydation thermosensibilisée permettant d'oxyder le cyclohexanol plus rapidement et avec des concentrations en hydroperoxyde formé identiques sera préférée à l'autoxydation thermique.

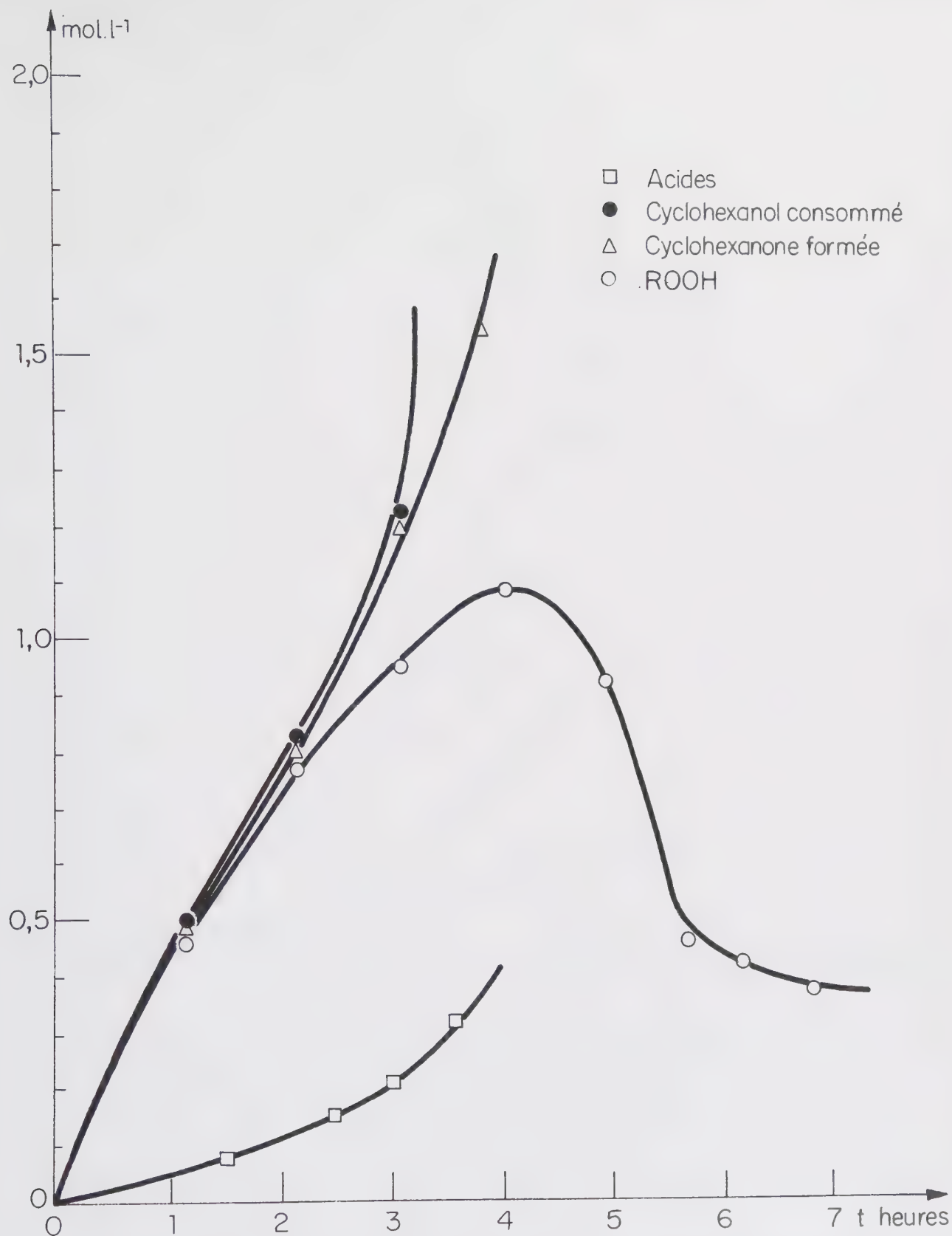


Fig.16. OXYDATION THERMOSENSIBILISEE DU CYCLOHEXANOL

$T = 111^{\circ}\text{C}$ $[\text{ADCN}] = 3 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

$P_{\text{O}_2} = 1020 \text{ mmHg}$

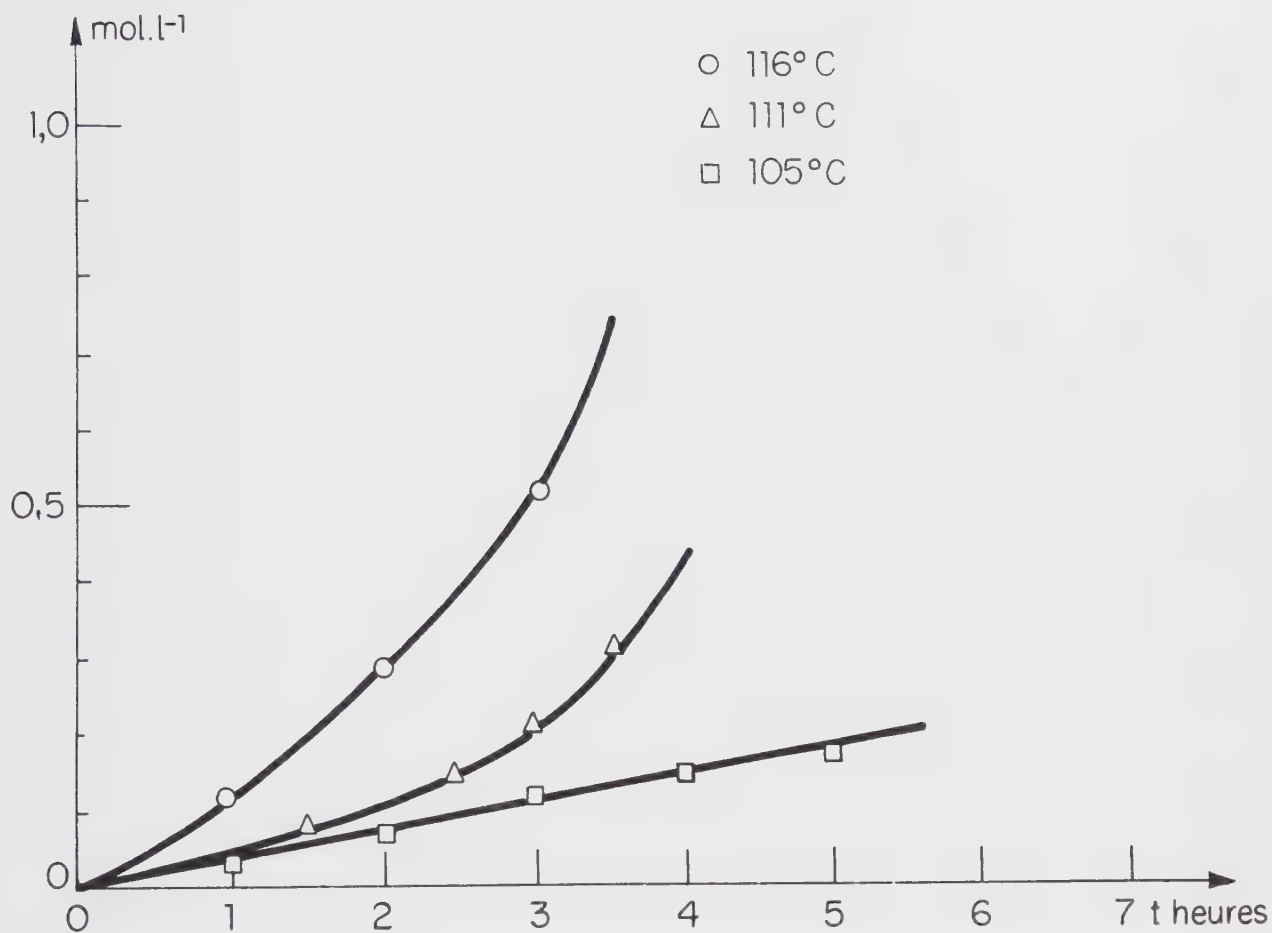


Fig.17. OXYDATION THERMOSENSIBILISEE DU CYCLOHEXANOL
INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR L'ACIDITE

$[ADCN] = 3 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

$P_{O_2} = 1020 \text{ mm Hg}$

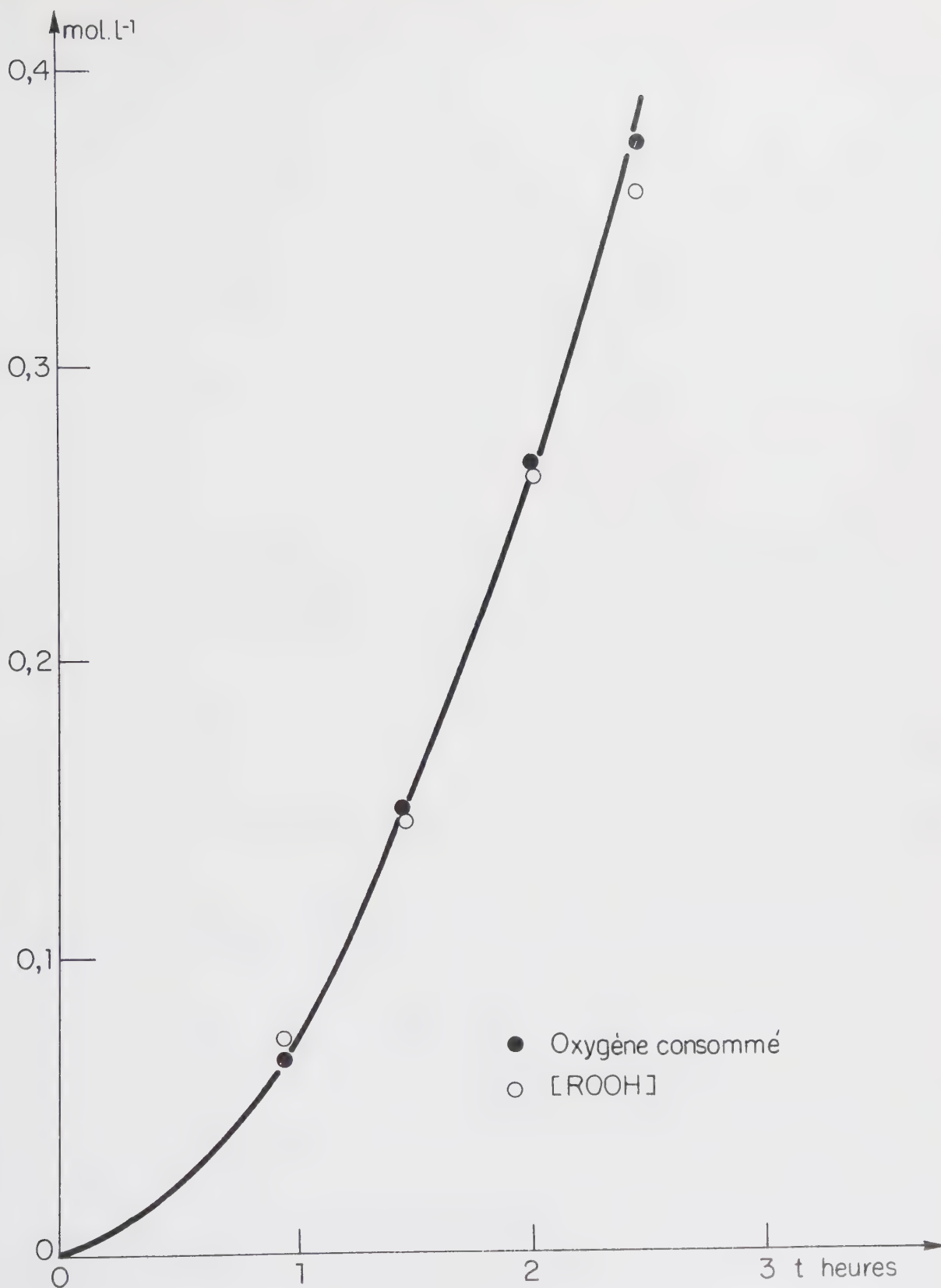


Fig. 18. AUTOXYDATION THERMIQUE DU CYCLOHEXANOL
 $T = 111^{\circ}\text{C}$ $P_{\text{O}_2} = 1020 \text{ mm Hg}$

CHAPITRE II

DECOMPOSITION DE L'HYDROXY-HYDROPEROXYDE DE CYCLOHEXYLE EN PRESENCE DE CATALYSEURS. RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.1. INTRODUCTION

Les tentatives pour isoler l'hydroxy-hydroperoxyde de cyclohexyle obtenu par oxydation thermosensibilisée du cyclohexanol, du milieu réactionnel se sont toujours révélées négatives (23). On utilisera donc pour la suite des solutions de cet hydroperoxyde préparé "in situ" dans le cyclohexanol.

II.2. ETUDE DESCRIPTIVE

Une solution d'hydroxy-hydroperoxyde de cyclohexyle dans le cyclohexanol de concentration initiale $[ROOH]_0 = 0,640 \text{ mol.l}^{-1}$ est mise en présence d'acide silicotungstique ($[AST] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$), à 90°C et sous azote.

On laisse la réaction se poursuivre jusqu'à disparition de l'hydroperoxyde. On dose au cours du temps l' ϵ -caprolactone formée (Tableau XIII)

TABLEAU XIII

Température : 90°C - Solvant : CYCLOHEXANOL
 $[ROOH]_0 = 0,640 \text{ mol.l}^{-1}$ - $[AST] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

Temps (mn.)	3	15	27	39	51	64	76	88	100
LACTONE formée (mol.l ⁻¹)	0,006	0,011	0,014	0,019	0,019	0,019	0,019	0,017	0,014

Ce tableau montre que les concentrations en ϵ -caprolactone obtenue sont extrêmement faibles. En outre l'existence d'un maximum de concentration indique que l' ϵ -caprolactone formée subit une transformation au fur et à mesure de sa formation. On sait d'après la première partie que l'acide silicotungstique transforme l' ϵ -caprolactone en solution dans la cyclohexanone, les résultats du tableau XIV montrent qu'il en est de même dans le cyclohexanol :

TABLEAU XIV

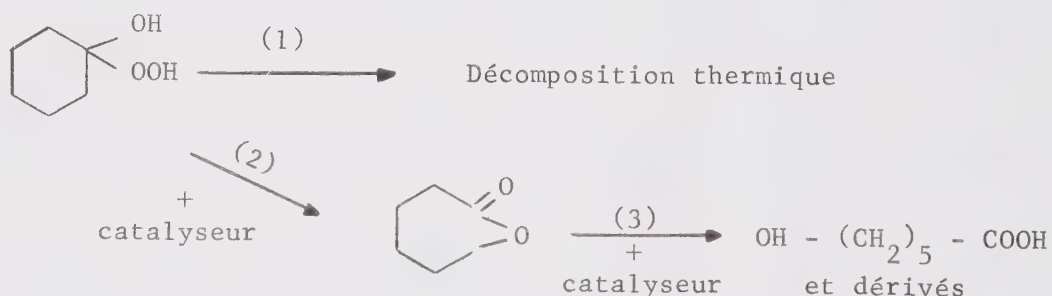
Température : 90°C - Solvant : CYCLOHEXANOL

$$[\text{LACTONE}]_0 = 0,100 \text{ mol.l}^{-1} - [\text{AST}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

Temps	1 h	2 h	4 h 20 mn	5 h	6 h	7 h
% Lactone disparue	35 %	60 %	90 %	95 %	97 %	99 %

En outre l'hydroxy-hydroperoxyde de cyclohexyle se décompose thermiquement à la température de 90°C selon une réaction de type radicalaire qui a déjà fait l'objet d'une étude détaillée (9).

Cette étude descriptive permet d'envisager pour la transformation de l'hydroxy-hydroperoxyde de cyclohexyle en présence d'acide silicotungstique un schéma comparable à celui défini dans le cas du dihydroxy-peroxyde de cyclohexyle :



II.3. ETUDE CINETIQUE

L'étude cinétique des différentes réactions constituant la transformation est alors entreprise à l'exception de la décomposition thermique de l'hydroxy-hydroperoxyde de cyclohexyle dont la cinétique est connue (9).

II.3.1. Etude de la décomposition catalytique de l'hydroxyhydroperoxyde de cyclohexyle

A. Ordre par rapport à la concentration en hydroperoxyde

Une solution d'hydroxy-hydroperoxyde de cyclohexyle dans le cyclohexanol est portée à 90°C sous azote, en présence de 4,56 mol.l⁻¹ d'acide silicotungstique. La concentration en hydroperoxyde restant est dosée au cours du temps avec les résultats donnés dans le tableau XV.

TABLEAU XV

Température : 90°C - Solvant : CYCLOHEXANOL

$$[\text{ROOH}]_0 = 0,480 \text{ mol.l}^{-1} - [\text{AST}] = 4,56 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

Temps (mn.)	0	11	23	35	48	61	74	102
$[\text{ROOH}] \text{ mol.l}^{-1}$	0,480	0,350	0,265	0,194	0,146	0,107	0,086	0,044

A partir de ces résultats, on trace la courbe $\log [\text{ROOH}]_0 / [\text{ROOH}] = f(t)$. La figure 19 montre que c'est une droite c'est-à-dire que la réaction suit globalement un ordre par rapport à la concentration en hydroperoxyde. La pente de la droite permet de calculer la constante de vitesse apparente d'ordre 1 qui est dans ces conditions $k_1 = 4,08 \times 10^{-4} \text{ sec.}^{-1}$.

B. Influence de la concentration en catalyseur

Des solutions d'hydroxy-hydroperoxyde de cyclohexyle sont alors décomposées à 90°C dans le cyclohexanol sous azote en présence de quantités variables d'acide silicotungstique. Dans chacun des cas on trace la droite $\log [\text{ROOH}]_0 / [\text{ROOH}] = f(t)$ (figure 19), on calcule la constante k_1 correspondante et le rapport $k_1 / [\text{AST}]^{1/2}$ (Tableau XVI).

TABLEAU XVI

Température : 90°C - Solvant : CYCLOHEXANOL

$$[\text{ROOH}]_0 = 0,480 \text{ mol.l}^{-1}$$

$[\text{AST}] \text{ mol.l}^{-1}$	$[\text{AST}]^{1/2}$	$k_1 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$	$k_1/[\text{AST}]^{1/2}$
$1,52 \times 10^{-4}$	$1,23 \times 10^{-2}$	$2,46 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-2}$
$3,16 \times 10^{-4}$	$1,78 \times 10^{-2}$	$3,68 \times 10^{-4}$	$2,06 \times 10^{-2}$
$4,56 \times 10^{-4}$	$2,14 \times 10^{-2}$	$4,08 \times 10^{-4}$	$1,91 \times 10^{-2}$
$9,94 \times 10^{-4}$	$2,44 \times 10^{-2}$	$4,98 \times 10^{-4}$	$2,04 \times 10^{-2}$

Le rapport $k_1/[\text{AST}]^{1/2}$ conserve une valeur relativement constante et égale à $2,00 \times 10^{-2}$. L'ordre par rapport à la concentration en catalyseur est donc sensiblement égal à 0,5.

C. Influence de la nature du catalyseur

Le travail qui vient d'être présenté en utilisant l'acide silicotungstique est repris pour l'acide germanotungstique et l'acide phosphotungstique. Dans tous les cas on retrouve la même cinétique :

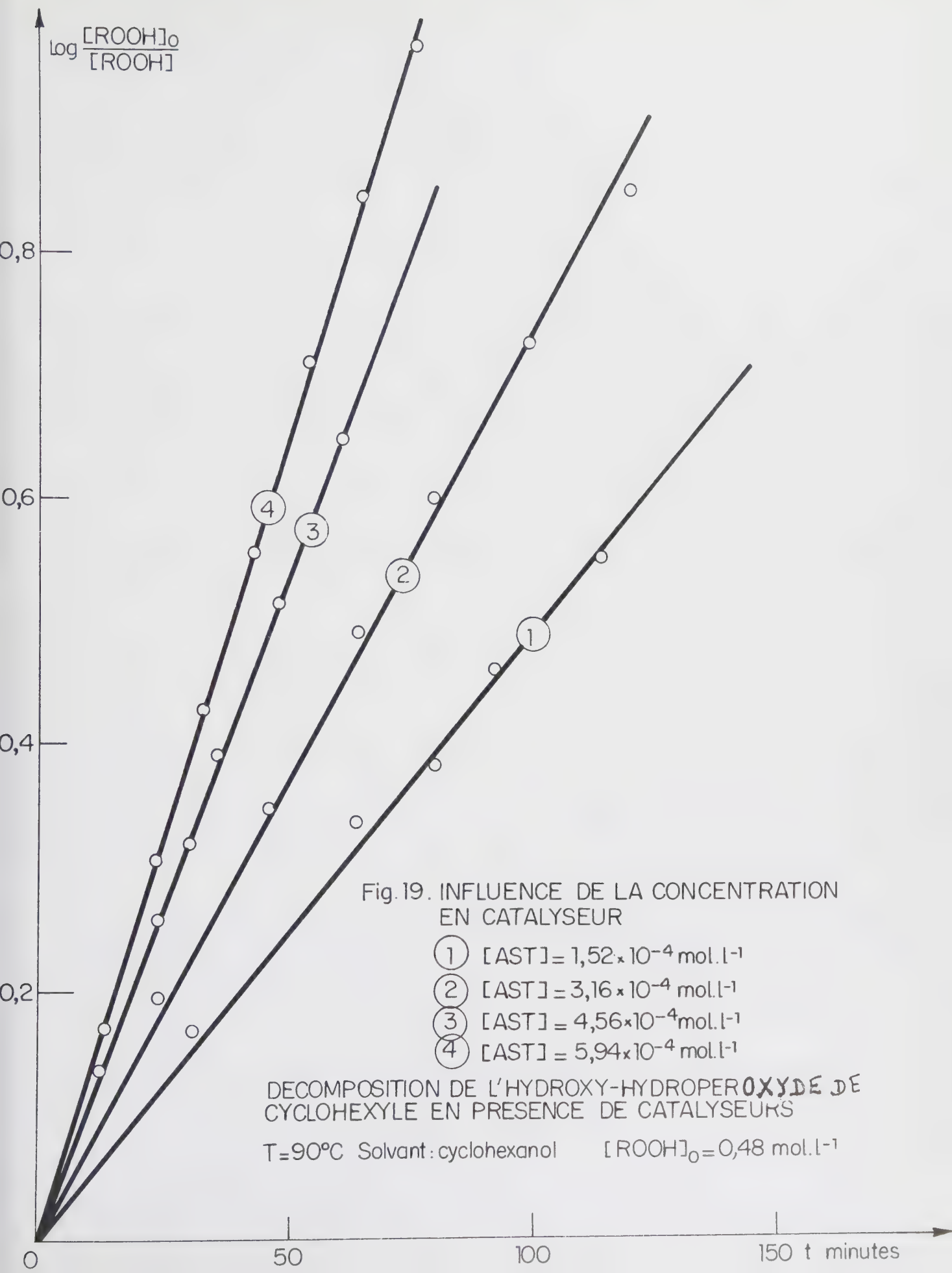
$$v = k_1 [\text{CATALYSEUR}]^{1/2} [\text{ROOH}]$$

Les différentes valeurs de k_1 trouvées à 90°C sont données dans le tableau XVII.

TABLEAU XVII

Température : 90°C - Solvant : CYCLOHEXANOL

Catalyseur	$k_1 \text{ l.}^{1/2} \text{ mol.}^{-1/2} \text{ sec}^{-1}$
APT	$0,88 \times 10^{-2}$
AST	$2,00 \times 10^{-2}$
AGT	$2,45 \times 10^{-2}$



Ce tableau permet de constater que les constantes obtenues ont des valeurs très voisines et varient dans l'ordre suivant : $AGT > AST > APT$ l'ordre obtenu est relativement différent de celui trouvé avec le dihydroxyperoxyde de cyclohexyle, mais dans le cas de l'acide silicotungstique et de l'acide germanotungstique l'écart entre les deux constantes est peu significatif.

II.3.2. Etude de la décomposition catalytique de l' ϵ -caprolactone

Dans la première partie de ce travail la transformation catalytique de l' ϵ -caprolactone a été étudiée dans la cyclohexanone. Cette étude a montré que la vitesse de cette réaction pouvait s'écrire : $v = k [\text{CATALYSEUR}] [\text{LACTONE}]$. Par suite du changement des conditions opératoires et en particulier le remplacement de la cyclohexanone par du cyclohexanol et d'une réaction possible de ce dernier sur les produits de transformation de la lactone, il a été nécessaire de reprendre l'étude cinétique de cette réaction.

A. Ordre par rapport à la concentration en ϵ -caprolactone

Une solution d' ϵ -caprolactone dans le cyclohexanol est portée à 90°C en présence d'acide silicotungstique. On dose au cours du temps l' ϵ -caprolactone restant en solution (Tableau XVIII).

TABLEAU XVIII

Température : 90°C - Solvant : CYCLOHEXANOL

$$[\text{LACTONE}]_0 = 0,680 \text{ mol.l}^{-1} - [\text{AST}] = 1,66 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

Temps (mn.)	0	23	35	47	59	71	83	95	105
$[\text{LACTONE}] \text{ mol.l}^{-1}$	0,680	0,535	0,475	0,405	0,365	0,327	0,288	0,265	0,223

A partir de ces résultats on trace la courbe $\log [\text{LACTONE}]_0 / [\text{LACTONE}] = f(t)$. La figure 20 montre que l'on obtient une droite. La réaction est donc d'ordre 1 par rapport à la concentration en ϵ -caprolactone. La pente de la droite obtenue permet de calculer la constante de vitesse apparente d'ordre 1, k_2 . Dans ces conditions : $k_2 = 1,76 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$.

B. Influence de la concentration en catalyseur

La transformation d'une solution d' ϵ -caprolactone dans le cyclohexanol, à 90°C est étudiée en présence de quantités variables d'acide silicotungstique. Dans chacun des cas la droite $\log \frac{[\text{LACTONE}]_0}{[\text{LACTONE}]_t} = f(t)$ (figure 20) permet de calculer la constante k_2 correspondante. Dans le tableau XIX sont reportées les différentes valeurs de k_2 ainsi que le rapport $k_2/[\text{AST}]$ calculé pour chaque concentration en acide silicotungstique.

TABLEAU XIX

Température : 90°C - Solvant : CYCLOHEXANOL

$$[\text{LACTONE}]_0 = 0,680 \text{ mol.l}^{-1}$$

$[\text{AST}] \text{ mol.l}^{-1}$	$k_2 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$	$k_2/[\text{AST}]$
$1,26 \times 10^{-4}$	$1,19 \times 10^{-4}$	0,95
$1,66 \times 10^{-4}$	$1,76 \times 10^{-4}$	1,06
$2,77 \times 10^{-4}$	$2,95 \times 10^{-4}$	1,06
$3,08 \times 10^{-4}$	$3,19 \times 10^{-4}$	1,04
$3,31 \times 10^{-4}$	$3,44 \times 10^{-4}$	1,04

Le rapport $k_2/[\text{AST}]$ reste sensiblement constant et égal à 1,04. La réaction de transformation de l' ϵ -caprolactone est donc d'ordre 1 par rapport à la concentration en catalyseur.

C. Influence de la nature du catalyseur

La réaction de décomposition de l' ϵ -caprolactone est étudiée en présence d'acide germanotungstique et d'acide phosphotungstique. Dans tous les cas on doit retrouver la même cinétique soit $v = k'_2 [\text{CATALYSEUR}] [\text{LACTONE}]$ avec les valeurs de k'_2 suivantes (Tableau XX).

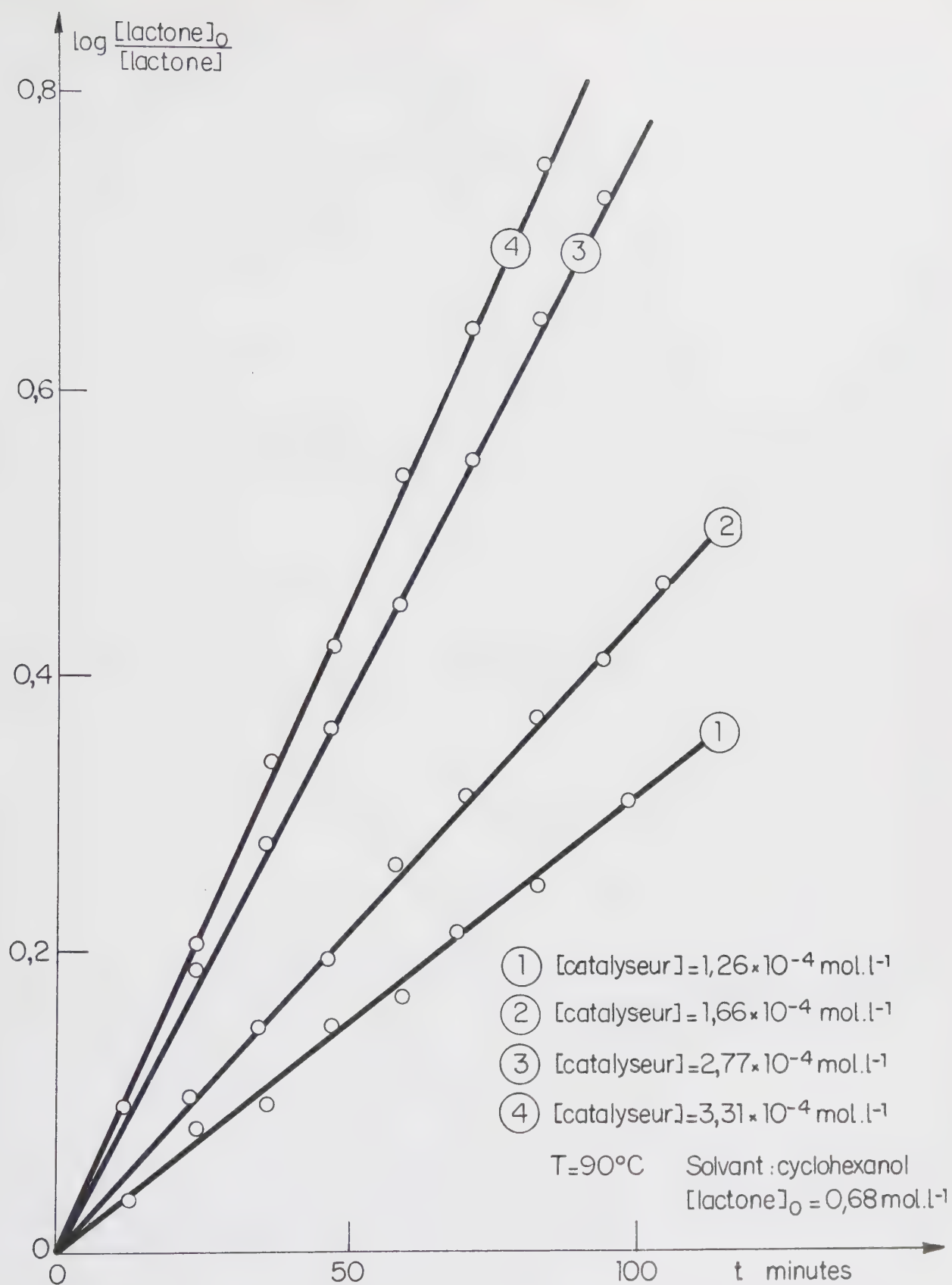


Fig. 20. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CATALYSEUR
 TRANSFORMATION CATALYTIQUE DE L'É-CAPROLACTONE

TABLEAU XX

CATALYSEUR	$k'_2 \text{ l.mol.}^{-1} \text{ sec}^{-1}$
APT	0,37
AST	1,04
AGT	1,17

L'ordre de variation de ces constantes est le suivant : $\text{AGT} > \text{AST} > \text{APT}$ mais on peut encore noter que les écarts entre les différentes valeurs trouvées sont relativement faibles particulièrement entre l'acide germanotungstique et l'acide silicotungstique.

II.4. DISCUSSION DES RESULTATS

Les résultats cinétiques ont permis de déterminer expérimentalement une expression de la vitesse de décomposition catalytique de l'hydroxy-hydroperoxyde de cyclohexyle. Cette vitesse a été trouvée égale à :

$$-\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = k'_1 [\text{CATALYSEUR}]^{1/2} [\text{ROOH}] \quad \text{avec} \quad k'_1 [\text{CATALYSEUR}]^{1/2} = k_1$$

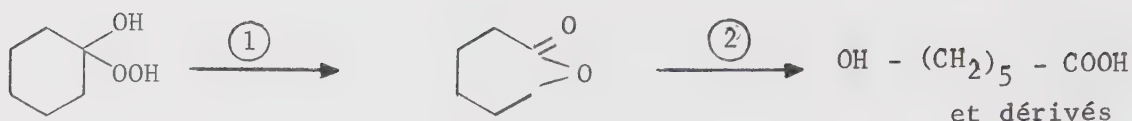
Si on rapproche cette expression de celle trouvée pour le dihydroxy-peroxyde de cyclohexyle :

$$-\frac{d[\text{ROOR}]}{dt} = k_1 [\text{ROOR}]^2 + k'_1 [\text{ROOR}] + k_2 [\text{CATALYSEUR}]^2 [\text{ROOR}]$$

on constate que les résultats sont totalement différents, d'autre part la vitesse de décomposition thermique de l'hydroxy-hydroperoxyde de cyclohexyle s'exprime (9) par une expression complexe :

$$\frac{[\text{ROOH}]^{3/2}}{v - k_d [\text{ROOH}]} = A \frac{[\text{ROOH}]}{[\text{CYCLOHEXANOL}]} + B$$

peu compatible avec la vitesse expérimentale trouvée. Le schéma proposé n'est donc pas en accord avec les équations cinétiques expérimentales. On peut dans un premier temps négliger la décomposition thermique de l'hydroperoxyde et ramener le système aux deux réactions suivantes :



avec $v_1 = k_1 [\text{ROOH}]$ et $v_2 = k_2 [\text{LACTONE}]$

La vitesse d'accumulation de l'ε-caprolactone s'écrit alors :

$$\frac{d [\text{LACTONE}]}{dt} = v_1 - v_2$$

et la vitesse de disparition de l'hydroperoxyde :

$$- \frac{d [\text{ROOH}]}{dt} = k_1 [\text{ROOH}]$$

Il faut donc résoudre le système d'équations différentielles suivant :

$$\begin{cases} - \frac{d [\text{ROOH}]}{dt} = k_1 [\text{ROOH}] \\ \frac{d [\text{LACTONE}]}{dt} + k_2 [\text{LACTONE}] = k_1 [\text{ROOH}] \end{cases}$$

Les calculs correspondant à cette intégration figurent en annexe et conduisent à l'expression suivante :

$$[\text{LACTONE}] = \frac{k_1 [\text{ROOH}]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Dans le tableau XXI sont rassemblés les résultats obtenus par le calcul et comparés avec ceux de l'expérience pour des conditions opératoires identiques :

TABLEAU XXI

Température : 90°C - Solvant : CYCLOHEXANOL

$$[AST] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} - [ROOH]_0 = 0,640 \text{ mol.l}^{-1}$$

Temps (mn.)	3	15	27	39	51	64	76	88	100
ξ -caprolactone calculée (mol.l ⁻¹)	0,032	0,128	0,192	0,237	0,256	0,268	0,268	0,256	0,244
ξ -caprolactone expérimentale (mol.l ⁻¹)	0,006	0,011	0,014	0,019	0,019	0,019	0,019	0,017	0,014

L'examen de ce tableau montre que les résultats expérimentaux diffèrent notablement des valeurs calculées. Il n'est donc pas possible d'interpréter les résultats expérimentaux en supposant que, comme dans le cas du dihydroxy-péroxyde de cyclohexyle, la réaction de transformation du peroxyde en lactone constitue le processus principal de sa décomposition. Il est donc nécessaire d'envisager l'existence d'une réaction parallèle qui constituerait en fait la réaction principale.

En particulier on peut penser que le cyclohexanol dont l'influence sur la réaction de décomposition thermique de l'hydroxy-hydroperoxyde de cyclohexyle est connue (9) intervient également dans le cas de la décomposition catalytique. Pour vérifier cette hypothèse on essaie de faire le bilan matière de la réaction.

Le bilan présenté dans le tableau XXII est celui correspondant aux conditions expérimentales de la réaction présentée dans le tableau XXI.

TABLEAU XXII

Température : 90°C - Solvant : CYCLOHEXANOL
 $[AST] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} - [ROOH]_0 = 0,640 \text{ mol.l}^{-1}$

Produits identifiés et dosés	Concentration initiale (mol.l ⁻¹)	Concentration finale (mol.l ⁻¹)	Réactifs consommés (mol.l ⁻¹)	Produits formés (mol.l ⁻¹)
Cyclohexanol	8,740	8,500	0,240	0
ROOH	0,640	0	0,640	0
Cyclohexanone	0	0,700	0	0,700
Acide caproïque	0	0,076	0	0,076
ϵ -caprolactone	0	0,014	0	0,014
TOTAL	9,38	9,28	0,880	0,790

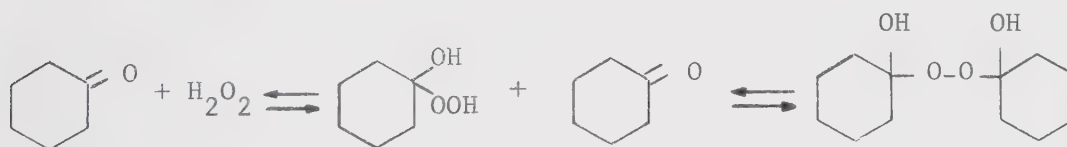
Ce bilan partiel montre bien qu'une partie du cyclohexanol a été consommée au cours de la réaction et qu'il s'est formé de la cyclohexanone en plus de l' ϵ -caprolactone. La présence d'acide caproïque peut être expliquée par une décomposition radicalaire de l'hydroperoxyde sous l'action de la chaleur (24). La cyclohexanone apparaît comme le produit principal de la transformation et pourrait provenir d'une action de l'hydroperoxyde sur le cyclohexanol. La dilution du cyclohexanol par un solvant devrait permettre de limiter cette réaction et par conséquent de favoriser la formation d' ϵ -caprolactone. Le tableau XXIII présente les résultats obtenus dans trois cas : cyclohexanol pur, cyclohexanol dilué par un volume égal de chlorobenzène et enfin cyclohexanol dilué par un volume égal de cyclohexanone :

TABLEAU XXIII

Température : 90°C - $[\text{ROOH}]_0 = 0,640 \text{ mol.l}^{-1}$ - $[\text{AST}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

	Temps (mn)	5	17	29	50	75	120
Cyclohexanol pur	Lactone présente	0,007	0,011	0,014	0,019	0,019	0,012
Cyclohexanol + Chlorobenzène	Lactone présente	0,018	0,024	0,036	0,024	0,018	0,010
Cyclohexanol + Cyclohexanone	Lactone présente	0,120	0,199	0,180	0,156	0,120	0,096

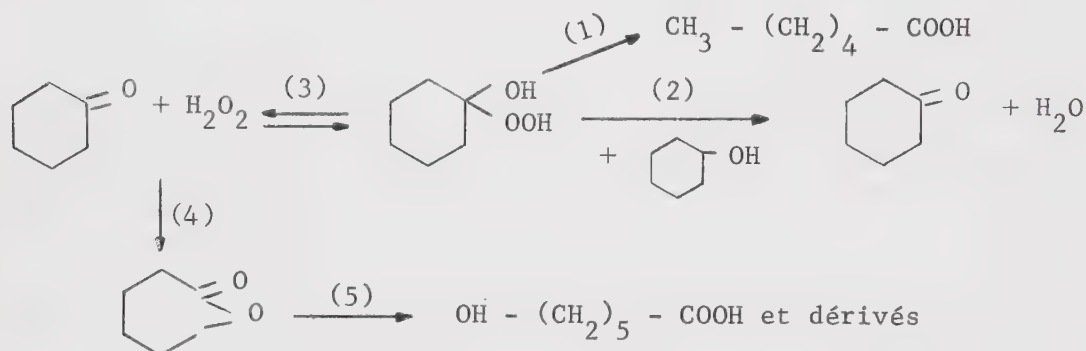
L'examen de ce tableau montre que les résultats expérimentaux sont en bon accord avec l'hypothèse faite. On peut remarquer que l'effet de la cyclohexanone est très supérieur à celui du chlorobenzène, solvant inerte. De même le dihydroxy-peroxyde de cyclohexyle, qui est transformé de manière quasi quantitative en ϵ -caprolactone quand on opère dans la cyclohexanone, n'est pas transformé en lactone dans le cyclohexanol. Cet ensemble de résultats souligne le rôle particulier joué par la cyclohexanone et conduit à penser que celle-ci constitue l'un des intermédiaires de la réaction. Ces deux composés peroxydiques étant en équilibre avec l'eau oxygénée et la cyclohexanone conformément aux réactions suivantes :



On peut penser que l'action particulière de la cyclohexanone est due au fait que l' ϵ -caprolactone formée ne provient pas d'un réarrangement direct de l'hydroperoxyde mais d'une réaction entre l'eau oxygénée, l'acide hétérotungstique et la cyclohexanone. De ce fait dans le cyclohexanol pur la réaction de l'hydroperoxyde sur le cyclohexanol est prépondérante du fait de la faible concentration en cyclohexanone présente.

II.5. CONCLUSION

L'étude de la décomposition de l'hydroxy-hydroperoxyde de cyclohexyle en solution dans le cyclohexanol et en présence d'acides hétérotungstiques a permis de montrer que celle-ci se déroulait selon un processus complexe dans lequel la formation d'ε-caprolactone constituait une étape secondaire. Les principales réactions intervenant lors de cette décomposition ont pu être identifiées et conduisent au schéma suivant :



La réaction (2) constitue la transformation principale et nécessite l'intervention du cyclohexanol. L'étude détaillée du mécanisme de cette décomposition n'a pas été entreprise, cependant il a été possible de montrer que l'ε-caprolactone provenait de la réaction entre la cyclohexanone, l'acide et l'eau oxygénée et que de ce fait l'addition au cyclohexanol de cyclohexanone permettait d'orienter la réaction dans un sens plus favorable à la formation d'ε-caprolactone.

TROISIEME PARTIE

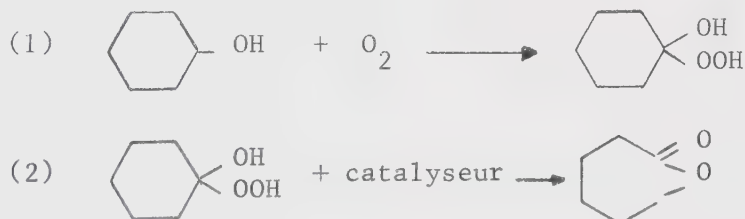
APPLICATION A L'OXYDATION DU CYCLOHEXANOL

CHAPITRE I

ETUDE DE L'OXYDATION CATALYTIQUE DU CYCLOHEXANOL. ETUDE DESCRIPTIVE

I.1. INTRODUCTION

La deuxième partie de ce travail a permis de préciser dans quelles conditions il était possible de transformer l'hydroxy-hydroperoxyde de cyclohexyle en ϵ -caprolactone. Cet hydroperoxyde étant préparé par oxydation du cyclohexanol par l'oxygène moléculaire, l'opération revenait donc à transformer le cyclohexanol en ϵ -caprolactone par oxydation en deux étapes séparées :



Il est alors intéressant de voir s'il ne serait pas possible de réaliser cette transformation en une seule étape, c'est-à-dire préparer l' ϵ -caprolactone par oxydation catalytique du cyclohexanol



I.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans un premier temps le but recherché est de vérifier si le cyclohexanol peut s'oxyder en présence d'acides hétérotungstiques et s'il y a moyen d'obtenir dans ces conditions de l' ϵ -caprolactone.

I.2.1. Oxydation du cyclohexanol pur

Le cyclohexanol est porté à 80°C sous 1000 mmHg d'oxygène en présence de $1,6 \times 10^{-4}$ mol. l^{-1} d'acide silicotungstique. Il y a absorption d'oxygène ainsi que le montre la courbe (1) de la figure 21. Après huit heures de réaction on constate qu'il a été absorbé $0,9$ mol. l^{-1} d'oxygène. Il s'est formé de la cyclohexanone et des traces d' ϵ -caprolactone : $0,020$ mol. l^{-1} ainsi que des composés peroxydiques.

I.2.2. Oxydation du cyclohexanol dilué dans la cyclohexanone

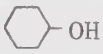
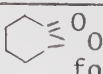
L'addition de cyclohexanone permettant d'orienter la décomposition de l'hydroxy-hydroperoxyde de cyclohexyle dans un sens favorable à la formation d' ϵ -caprolactone, il était alors intéressant de vérifier si cette influence se retrouvait dans le cas de l'oxydation du cyclohexanol. Du cyclohexanol dilué par un volume égal de cyclohexanone est alors mis sous oxygène à une pression de 1000 mmHg, à 80°C et en présence de $1,6 \times 10^{-4}$ mol. l^{-1} d'acide silicotungstique. Il y a absorption d'oxygène avec une vitesse plus rapide qu'en l'absence de cyclohexanone (figure 21 - courbe (2)). Au bout de trois heures $0,375$ mol. l^{-1} d'oxygène a été absorbé, il s'est formé $0,100$ mol. l^{-1} d' ϵ -caprolactone et la concentration de la cyclohexanone n'a pas changé .

I.3. CONCLUSION

Dans le tableau XXIV, sont rassemblés les principaux résultats obtenus dans les deux manipulations précédentes.

TABLEAU XXIV[†]

Température : 80°C - $PO_2 = 1000$ mm d'Hg - $[AST] = 1,60 \times 10^{-4}$ mol. l^{-1}

	Temps	 OH consommé	O ₂ consommé	 O formée	 O formée
(1) Cyclohexanol pur	8 h.	$1,200$ mol. l^{-1}	$0,900$ mol. l^{-1}	$0,900$ mol. l^{-1}	$0,020$ mol. l^{-1}
(2) Cyclohexanol + cyclohexanone	3 h.	$0,375$ mol. l^{-1}	$0,375$ mol. l^{-1}	0	$0,100$ mol. l^{-1}

L'étude descriptive qui a été effectuée et qui est résumée dans ce tableau a permis de montrer qu'il était possible d'oxyder le cyclohexanol en présence d'acide silicotungstique et que la dilution du cyclohexanol par la cyclohexanone diminuait les temps de réaction et favorisait l'obtention d' ϵ -caprolactone.

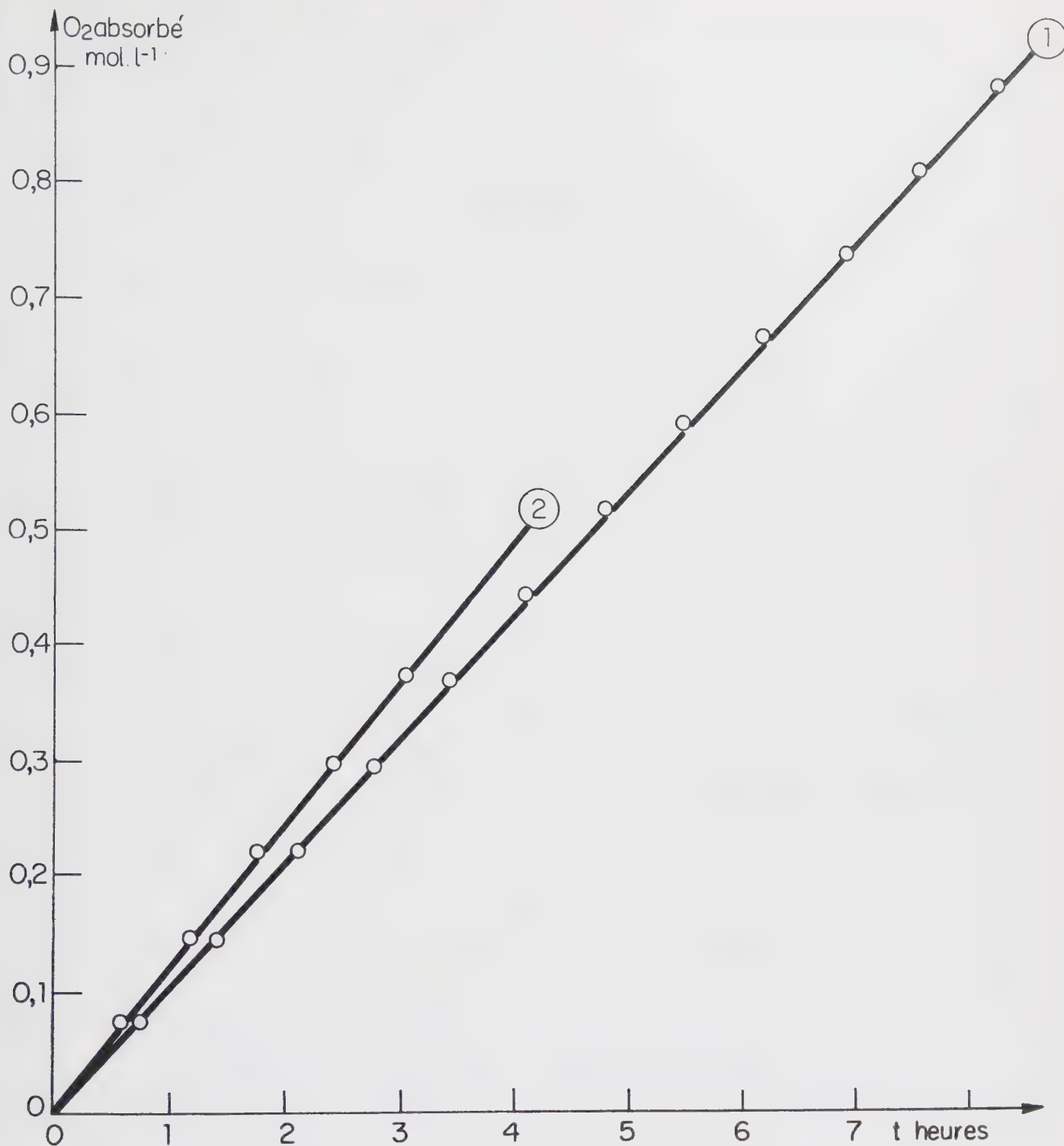


Fig.21. OXYDATION CATALYTIQUE DU CYCLOHEXANOL

$T = 80^{\circ}\text{C}$ Catalyseur : acide silicotungstique $[\text{AST}] = 1,6 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

① Cyclohexanol pur : $[\text{Cyclohexyl-OH}] = 9,38 \text{ mol.l}^{-1}$

② Cyclohexanol + cyclohexanone $[\text{Cyclohexyl-OH}] = 4,69 \text{ mol.l}^{-1}$

CHAPITRE II

ETUDE DE L'OXYDATION DU CYCLOHEXANOL EN ϵ -CAPROLACTONE RECHERCHE DE MEILLEURES CONDITIONS EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre est étudiée systématiquement l'influence des différents facteurs susceptibles de modifier le déroulement de la réaction et d'agir sur l'obtention de l' ϵ -caprolactone. Le but recherché est d'obtenir la sélectivité maximum pour la transformation du cyclohexanol en ϵ -caprolactone.

II.1. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CATALYSEUR

Un mélange composé de cyclohexanol et d'un volume égal de cyclohexanone est oxydé à la température de 80°C sous une pression de 1000 mmHg d'oxygène et en présence de quantités variables d'acide silicotungstique. On dose, au cours du temps, le cyclohexanol consommé et la cyclohexanone formée. Dans chacun des cas on relève la sélectivité maximum en ϵ -caprolactone et la conversion correspondante du cyclohexanol (Tableau XXV).

TABLEAU XXV

Température : 80°C - Solvant : CYCLOHEXANONE

$[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}]_0 = 4,69 \text{ mol.l}^{-1} - \text{PO}_2 = 1000 \text{ mmHg}$

$[\text{AST}] \text{ mol.l}^{-1}$	Temps	Conversion	Sélectivité maximum
$0,49 \times 10^{-4}$	2 h 41 mn	7 %	21 %
$0,86 \times 10^{-4}$	1 h 57 mn	7 %	23 %
$1,20 \times 10^{-4}$	2 h 17 mn	10 %	17 %

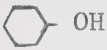
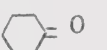
Ce tableau permet de constater qu'à la concentration de $0,86 \times 10^{-4}$ mol.l⁻¹ en catalyseur, on obtient la meilleure sélectivité et dans le temps le plus court. Une plus grande concentration en catalyseur permet d'obtenir une meilleure conversion du cyclohexanol, mais la sélectivité en lactone diminue. Le but recherché étant d'obtenir la meilleure sélectivité en lactone, c'est la concentration de $0,86 \times 10^{-4}$ mol.l⁻¹ qui sera choisie pour la suite.

II.2. INFLUENCE DE LA DILUTION PAR LA CYCLOHEXANONE

A 80°C, sous une pression de 1000 mmHg d'oxygène et en présence de $0,86 \times 10^{-4}$ mol.l⁻¹ d'acide silicotungstique on oxyde un mélange de cyclohexanol et de cyclohexanone dans lequel on fait varier la proportion des deux constituants. Pour chaque expérience on détermine la sélectivité maximum en ϵ -caprolactone et la conversion du cyclohexanol correspondante (Tableau XXVI).

TABLEAU XXVI

Température : 80°C - $PO_2 = 1000$ mmHg O_2 - $[AST] = 0,86 \times 10^{-4}$ mol.l⁻¹

 OH En volume	 O En volume	Temps	Conversion %	Sélectivité maximum	Cyclohexanol consommé mol.l ⁻¹
80 %	20 %	2 h 08 mn	6 %	10 %	0,450
50 %	50 %	1 h 57 mn	7 %	23 %	0,329
40 %	60 %	1 h 20 mn	3,5 %	40 %	0,129
30 %	70 %	1 h 02 mn	3 %	45 %	0,074
20 %	80 %	40 mn	2 %	39 %	0,038

Le mélange formé de 30 % de cyclohexanol est de 70 % de cyclohexanone permet d'obtenir la meilleure sélectivité en ϵ -caprolactone. On peut remarquer sur ce tableau que si la dilution permet d'améliorer la sélectivité en ϵ -caprolactone, la conversion du cyclohexanol correspondante a tendance à diminuer. Ce résultat peut être attribué au fait que la dilution diminue la concentration en cyclohexanol et par suite sa vitesse d'oxydation, donc la vitesse de formation de l' ϵ -caprolactone cependant la concentration en catalyseur restant la même la vitesse de décomposition de l' ϵ -caprolactone reste sensiblement constante et limite, au fur et à mesure de la dilution, le gain en sélectivité et finit même par annuler celui-ci pour une trop grande dilution ainsi que le montre le tableau XXVI.

II.3. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Un mélange composé de 70 % de cyclohexanone et de 30 % de cyclohexanol (en volume) est oxydé à 90°C en présence de $0,86 \times 10^{-4}$ mol.l⁻¹ d'acide silicotungstique sous une pression de 1000 mmHg d'oxygène. Les résultats obtenus sont comparés avec ceux trouvés à une température de 80°C (Tableau XXVII).

TABLEAU XXVII

$$\begin{aligned} PO_2 &= 1000 \text{ mmHg} - \text{Solvant : CYCLOHEXANONE} \\ [\text{Cyclohexanol}]_0 &= 2,8 \text{ mol.l}^{-1} - [\text{AST}] = 0,86 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} \end{aligned}$$

Température	Temps	Conversion	Sélectivité maximum
80°	1 h 02 mn	3 %	45 %
90°	1 h 11 mn	4 %	56 %

L'élévation de la température permet donc d'obtenir une meilleure sélectivité en ϵ -caprolactone et pour un avancement plus grand.

II.4. INFLUENCE DE LA NATURE DU CATALYSEUR

L'activité des trois acides hétérotungstiques utilisés comme catalyseur pour oxyder le cyclohexanol est comparée dans les mêmes conditions expérimentales. Le mélange oxydé est formé, en volume, de 70 % de cyclohexanone, 30 % de cyclohexanol, la température choisie est de 90°C et la concentration en catalyseur, identique dans les trois cas, est de $0,86 \times 10^{-4}$ mol.l⁻¹. Pour chaque catalyseur on relève la sélectivité maximum de la transformation du cyclohexanol en ϵ -caprolactone et la conversion correspondante du cyclohexanol (Tableau XXVIII).

TABLEAU XXVIII

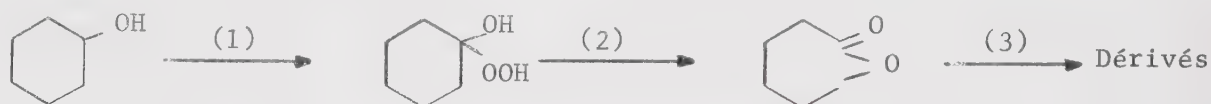
$$\begin{aligned} \text{Température : } 90^\circ\text{C} - PO_2 &= 1000 \text{ mmHg} \\ [\text{CATALYSEUR}] &= 0,86 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1} - [\text{Cyclohexanol}] = 2,8 \text{ mol.l}^{-1} \end{aligned}$$

Catalyseur	Temps	Conversion	Sélectivité maximum
AGT	26 mn	3 %	46 %
AST	1 h 11 mn	4 %	56 %
APT	1 h 34 mn	3,5 %	66 %

L'acide phosphotungstique permet donc d'obtenir la meilleure sélectivité en ϵ -caprolactone mais le temps de réaction est allongé.

II.5. INFLUENCE DE LA VITESSE D'OXYDATION DU CYCLOHEXANOL

Les résultats du tableau XXVIII montrent que les vitesses d'oxydation du cyclohexanol varient dans le sens suivant : $AGT > AST > APT$ c'est-à-dire le même que celui observé pour la décomposition, sous l'action de ces acides, des deux peroxydes étudiés dans ce travail. D'autre part, comme l'indique la figure 22, la concentration en hydroperoxyde présent passe par un maximum ce qui est conforme au schéma réactionnel simplifié suivant :



En augmentant la vitesse d'oxydation du cyclohexanol, c'est-à-dire la vitesse de la réaction (1) il doit être possible d'agir sur l'obtention de l' ϵ -caprolactone. La réaction d'oxydation du cyclohexanol peut être accélérée par une élévation de température ou par une plus grande vitesse d'initiation ce qui peut être obtenu par addition d'initiateurs azonitriles. Le tableau XXIX présente les résultats obtenus dans ces conditions.

TABLEAU XXIX

Solvant : CYCLOHEXANONE - $[APT] = 0,86 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ - $PO_2 = 1000 \text{ mmHg}$

Température	Addition éventuelle	Temps	Conversion	Sélectivité maximum
90°	-	1 h 34 mn	3,5 %	66 %
90°	$3 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ d'ADBN	29 mn	2,5 %	47 %
100°		1 h 11 mn	5 %	60 %

L'effet de la température et de l'ADBN se traduit bien par une accélération de la vitesse de la réaction, par contre l'effet sur l'accumulation de l' ϵ -caprolactone est défavorable. Ce résultat s'explique en remarquant que l'hydroxy-hydroperoxyde de cyclohexyle formé transitoirement se décompose thermiquement sous l'effet de la chaleur par une réaction radicalaire (9) qui est aussi accélérée par l'élévation de la température.

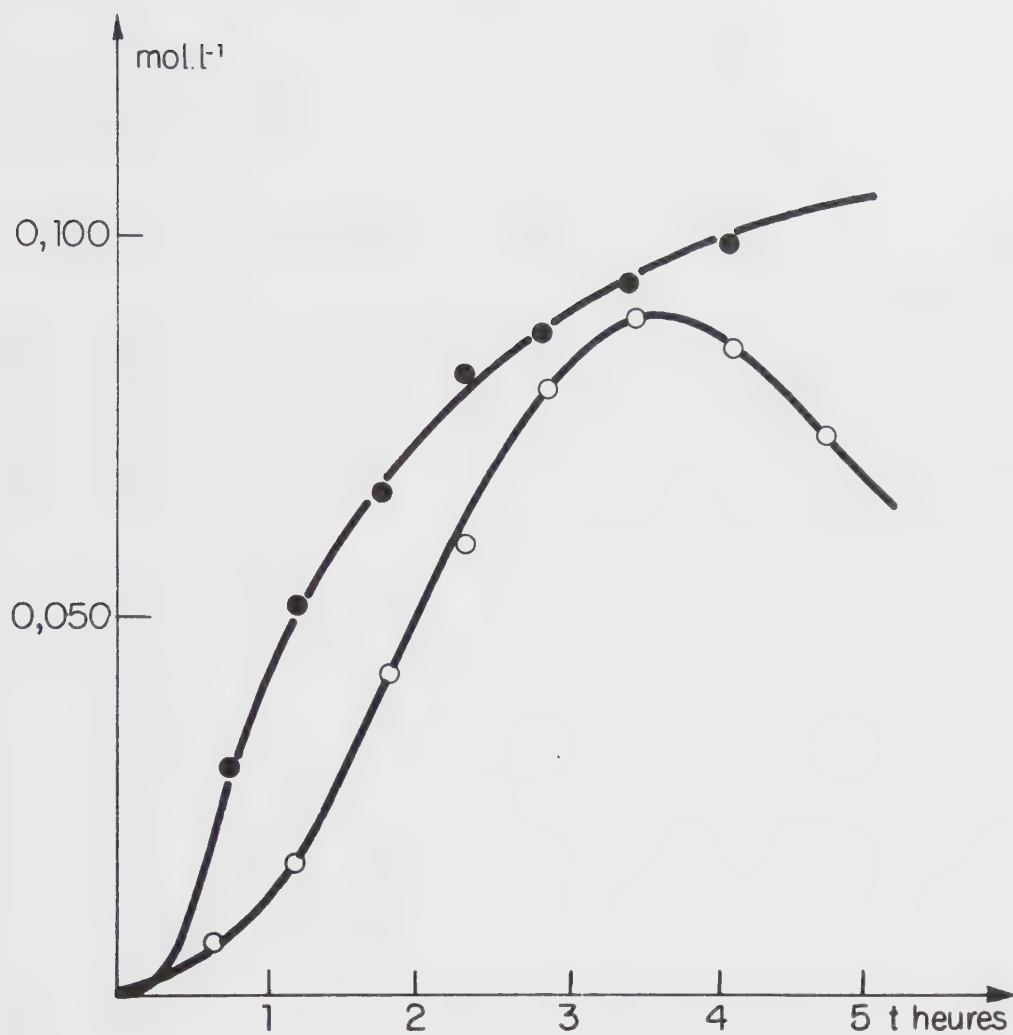


Fig.22. OXYDATION CATALYTIQUE DU CYCLOHEXANOL

$T = 80^{\circ}\text{C}$ $P_{\text{O}_2} = 1000 \text{ mmHg}$

Catalyseur : acide silicotungstique $[\text{cata}] = 1,20 \times 10^{-4}$

● ϵ -caprolactone formée

○ [ROOH] présent

II.6. CONCLUSION

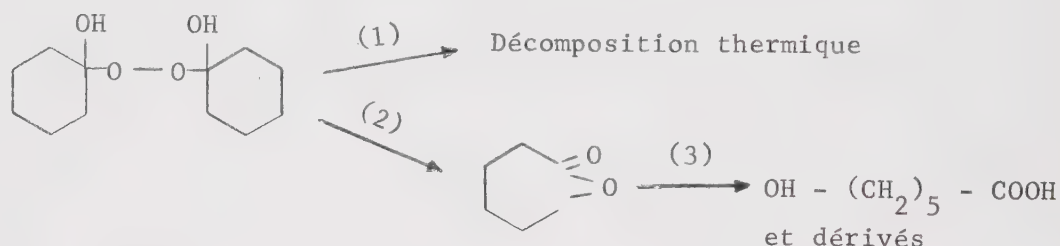
L'ensemble des résultats obtenus dans cette étude a permis de déterminer les conditions qui conduisent à la meilleure sélectivité en ϵ -caprolactone en oxydant le cyclohexanol par l'oxygène moléculaire :

- Température : 90°C
- Pression d'oxygène : 1000 mm d'Hg
- Mélange réactionnel (en volume) : 70 % cyclohexanone
30 % cyclohexanol
- Catalyseur : acide phosphotungstique
- concentration du catalyseur : $0,86 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$.

Compte tenu des difficultés inhérentes aux dosages de cyclohexanol pour les faibles conversions obtenues il apparaît que la meilleure sélectivité trouvée est de l'ordre de 66 % et correspond à une conversion du cyclohexanol sensiblement égale à 3,5 %. Il convient de noter enfin que ces conditions optimales obtenues par itération sur divers paramètres ne constituent qu'une première approche vers une optimisation de la transformation du cyclohexanol en ϵ -caprolactone.

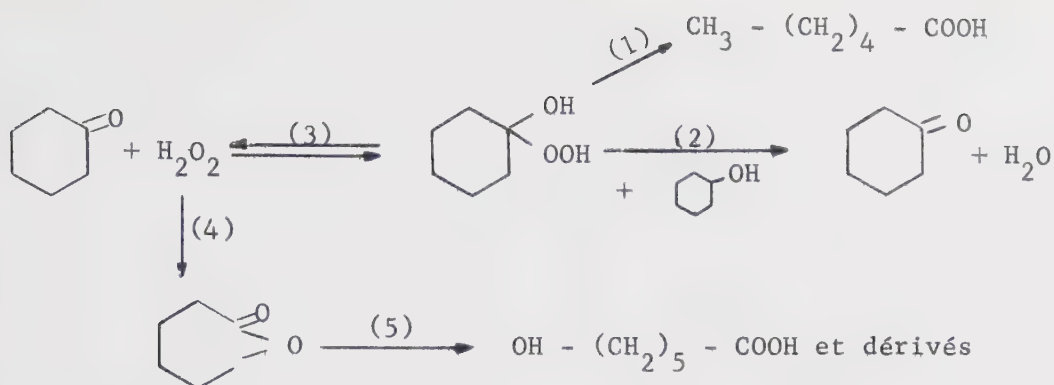
CONCLUSION

Le présent travail a permis de définir les conditions dans lesquelles le dixydroxy-peroxyde de cyclohexyle pouvait se transformer en ϵ -caprolactone sous l'action d'acides hétérotungstiques. L'étude cinétique expérimentale et son interprétation mathématique ont conduit à proposer pour la transformation un schéma réactionnel rendant compte globalement des résultats expérimentaux :



Les vitesses de chacune de ces réactions ont été déterminées et l'intégration des équations différentielles résultantes a permis de calculer sur ordinateur les courbes $[\text{ROOR}] = f(t)$ et $[\text{LACTONE}] = f(t)$. La bonne concordance entre les courbes calculées et les points expérimentaux justifie les hypothèses de calcul nécessaires et le schéma réactionnel proposé. L'exploitation des résultats cinétiques a permis d'interpréter de manière satisfaisante les conditions expérimentales permettant de favoriser l'accumulation de l' ϵ -caprolactone.

Les résultats obtenus lors de la décomposition du dihydroxy-peroxyde de cyclohexyle préparé par addition de l'eau oxygénée sur la cyclohexanone ont été comparés avec ceux provenant de la décomposition par les mêmes catalyseurs de l'hydroxy-hydroperoxyde de cyclohexyle obtenu par oxydation thermosensibilisée du cyclohexanol par l'oxygène moléculaire. Cette comparaison a mis en évidence la différence de comportement entre ces deux composés peroxydiques par suite d'une réaction de l'hydroxy-hydroperoxyde sur le cyclohexanol. L'interprétation des résultats obtenus dans le cas de l'hydroxy-hydroperoxyde de cyclohexyle a pu être faite de manière qualitative à l'aide du schéma global suivant :



Dans cet ensemble la réaction (2) constitue la principale transformation. Les conditions permettant d'orienter la décomposition dans un sens plus favorable à l'obtention de l' ϵ -caprolactone ont pu être déterminées. Ces conditions appliquées à l'oxydation du cyclohexanol ont permis de préparer l' ϵ -caprolactone à partir d'oxygène et de cyclohexanol.

PARTIE EXPERIMENTALE

1 - APPAREILLAGE

L'oxydation du cyclohexanol étant réalisée à une pression partielle d'oxygène voisine de 1 Bar, on utilise un appareil d'oxydation (25) composé d'un réacteur en verre pyrex à double paroi relié à un manomètre différentiel à mercure et à une burette étalonnée contenant l'oxygène.

Le réacteur et la burette sont maintenus à température constante par circulation d'un liquide thermostatique : eau pour la burette, éthylène glycol pour le réacteur.

L'agitation est assurée par un barreau magnétique. L'oxygène consommé est remplacé dans la burette par introduction d'un volume égal de phtalate de butyle, de façon à opérer à pression constante.

Cet appareillage est également utilisé pour étudier la décomposition des solutions péroxydiques. Dans ces cas là l'oxygène de la burette est remplacé par de l'azote.

2 - CARACTERISATION ET DOSAGE DES PRODUITS :

- Les composés péroxydiques sont dosés par iodométrie (26).
- L'acidité du milieu est dosée par protométrie à l'aide d'une solution alcoolique de soude.
- Le cyclohexanol, la cyclohexanone sont identifiés et dosés par chromatographie en phase gazeuse.

Appareil : AEROGRAPH A 350

Colonne A : longueur : 3 m - diamètre intérieur : 4 mm

support : Firebrick lavé à l'acide (42/60 mesh)

phase stationnaire : Carbowax 20 M 20 g pour 100 g de support.

Colonne B : longueur : 4 m - diamètre intérieur : 4 mm
 support : Firebrick lavé à l'acide (42/60 mesh)
 phase stationnaire : Carbowax 20 M 30 g pour 100 g de support.
 Gaz vecteur : hydrogène - débit : 4 litres à l'heure.
 Température : 120°C pour la colonne A - 165°C pour la colonne B
 Volume de l'échantillon : 5 μ l.

Pour l'analyse quantitative, on utilise la méthode de l'étalonnage interne avec le monochlorobenzène comme étalon.

- L' ϵ -caprolactone et l'acide caproïque sont également dosés et identifiés par chromatographie en phase gazeuse.

Appareil : AEROGRAPH A 350
 Colonne : longueur : 1 m - diamètre intérieur : 4 mm
 support : Firebrick lavé à l'acide (42/60 mesh)
 phase stationnaire : Carbowax 4000 - acide téréphtalique.
 Gaz vecteur : hydrogène - débit : 3,5 litres à l'heure.
 Température : 165°C à 180°C suivant les cas.
 Volume de l'échantillon : 10 μ l.

Pour l'analyse quantitative on se réfère à une solution étalonnée d' ϵ -caprolactone à 1,02 % ou 5,1 % poids dans la cyclohexanone.

ANNEXE

Dans cette annexe figure en détail l'intégration de deux équations différentielles dont la résolution algébrique est possible et dont les résultats ont été utilisés dans le présent travail.

1 - DECOMPOSITION CATALYTIQUE DU DIHYDROXY-PEROXYDE DE CYCLOHEXYLE

La vitesse de décomposition du peroxyde s'écrit (Première partie II.2.) :

$$- \frac{d [\text{ROOR}]}{dt} = k_1 [\text{ROOR}]^2 + (k'_1 + k_2) [\text{ROOR}]$$

On pose $[\text{ROOR}] = X$ $k_1 = k$ et $(k'_1 + k_2) = k'$ soit à résoudre l'équation différentielle suivante :

$$- \frac{dX}{dt} = kX + k'X^2$$

$$\Rightarrow \frac{dX}{kX + k'X^2} = - dt$$

$$\Rightarrow \frac{dX}{X (k + k'X)} = - dt$$

Cette fraction rationnelle a pour dénominateur un polynôme dont les racines sont connues , l'équation peut alors s'écrire :

$$\frac{dX}{k'} \left(\frac{1}{X} - \frac{k}{kX + k'} \right) = - dt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{k'} \left(\int_{X_0}^X \frac{dX}{X} - \int_{X_0}^X \frac{dX}{kX + k'} \right) = - \int_0^t dt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{k'} \left[\text{Log} \frac{X_0}{X} - \text{Log} \frac{k'/k + X_0}{k'/k + X} \right] = t$$

ou encore

$$X = \frac{k' X_0}{(k' + k X_0) e^{k' t} - k X_0}$$

2 - ACCUMULATION DE L' ξ -CAPROLACTONE DANS LE CAS DE DEUX REACTIONS CONSECUTIVES D'ORDRE 1

La vitesse d'accumulation de l' ξ -caprolactone s'écrit (Deuxième partie II.4.) :

$$\frac{d [\text{LACTONE}]}{dt} = k_1 [\text{ROOH}] - k_2 [\text{LACTONE}]$$

avec

$$- \frac{d [\text{ROOH}]}{dt} = k_1 [\text{ROOH}]$$

On pose $[\text{ROOH}] = X$ $[\text{LACTONE}] = Y$ ce qui revient à résoudre le système suivant :

$$\begin{cases} \frac{dX}{dt} = -k_1 X & (1) \\ \frac{dY}{dt} + k_2 Y = k_1 X & (2) \end{cases}$$

La résolution de l'équation (1) est classique (26) et conduit à l'expression suivante :

$$X = X_0 e^{-k_1 t}$$

en reportant ce résultat dans l'équation (2) on obtient l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dY}{dt} + k_2 Y = k_1 X_0 e^{-k_1 t} \quad (3)$$

On reconnaît la forme canonique d'une équation différentielle linéaire que l'on résoud par la méthode habituelle de la variation de la constante .

- Equation sans second membre :

$$\frac{dY}{dt} + k_2 Y = 0$$

$$\Rightarrow \frac{dY}{Y} = -k_2 dt$$

$$\Rightarrow Y = \lambda e^{-k_2 t}$$

- Variation de la constante :

$$\frac{dY}{dt} = \frac{d\lambda}{dt} e^{-k_2 t} - k_2 \lambda e^{-k_2 t}$$

que l'on reporte dans l'équation (3)

$$\frac{d\lambda}{dt} e^{-k_2 t} - k_2 \lambda e^{-k_2 t} + k_2 \lambda e^{-k_2 t} = k_1 X_0 e^{-k_1 t}$$

$$\Rightarrow \frac{d\lambda}{dt} = k_1 X_0 e^{(k_2 - k_1) t}$$

$$\Rightarrow \lambda = \frac{k_1 X_0}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1) t} + B$$

$$\text{à } t = 0 \quad Y = 0 \quad \Rightarrow \quad B = -\frac{k_2 X_0}{k_2 - k_1} \quad \text{soit finalement :}$$

$$Y = \frac{k_1 X_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

BIBLIOGRAPHIE

- (1) S.R. POTNIS, P.V. BALAKRISHNAN
Chemical Processing and Engineering, 1968, (12), 42.
- (2) S.A. MILLER
Chemical and Process Engineering, 1969, (6), 63.
- (3) Brevet U.S. N° 2.223.493.
- (4) Brevet Français, 1968, P.V. N° 178.024.
- (5) M. TAVERNA
Rivista del Combustibili, 1969, 203.
- (6) A. BAYER, V. VILLIGER
Ber 1900, 33, 1569.
- (7) Information Chimie, 1968, 64, 110.
- (8) Brevet Anglais N° 1.129.292.
- (9) C. PARLANT, I. SEREE DE ROCH, J.C. BALACEANU
Bull. Soc. Chim., 1963, 2452.
- (10) V.L. ANTONOVSKII, V.A. THERENT'EV
Russ. Jour. of Phys. Chem., 1965, 39, (3), 329.
- (11) E.G.E. HAWKINS
J. Chem. Soc., 1955, 3463.
- (12) V.J. KARNOJITZKY
Chimie et Industrie. Génie chimique, 1968, 100, (4), 369.
- (13) Brevet Français N° 1.407.154.
- (14) Brevet Français N° 1.395.970.
- (15) Brevet Français N° 1.508.157.

- (16) E.G.E. HAWKINS
J. Chem. Soc., 1969, 2663.
- (17) J.C. JUNGERS, J.C. BALACEANU, F. COUSSEMANT, F. ESCHARD,
A. GIRAUD, M. HELLIN, P. LEPRINCE, G.E. LIMIDO
Cinétique chimique appliquée. Editions Technip, Paris, 1964
- (18) G.W. TWIGG
Disc. Faraday. Soc., 1953, 14, 240.
- (19) W. PRITZKOW
Ber 1955, 88, (4), 572.
- (20) J. VIGNES, M. LAPORTE
Théorie et pratique de la programmation.
FORTRAN, Editions Technip, Paris, 1969.
- (21) J. VIGNES
Revue de l'I.F.P., 1968, 83, (4), 537.
- (22) C. WALLING
Free radicals in solution. John Wiley and Sons, New-York, 1957.
- (23) N. BROWN, M.J. HARTIG, M.J. ROEDEL, A.W. ANDERSON, C.E. SCHWEITZER
J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 1756.
- (24) N.N. SEMENOV
Some problems of chemical kinetics and reactivity.
Vol. 1, Pergamon Press, 1958.
- (25) J. ALAGY, G. CLEMENT, J.C. BALACEANU
Bull. Soc. Chim., 1959, 1325.
- (26) J. MITCHELL, I.M. KOLTHOFF, E.S. PROSKAUER, A. WEISSBERGER
Organic analysis. Interscience Publishers Inc., New-York, 1953.

Vu et approuvé :
Paris, le 19 novembre 1971
Le Président
de l'Université de PARIS VI
A. HERPIN

